

電力用油入変圧器における硫化腐食メカニズムの解明と診断技術の開発

著者	水野 康太
発行年	2015
その他のタイトル	Elucidation of Mechanism and Development of Diagnostics of Copper Sulfide Corrosion in Oil-immersed Transformer
学位授与年度	平成26年度
学位授与番号	17104甲工第388号
URL	http://hdl.handle.net/10228/5540

平成26年度 博士学位論文

電力用油入変圧器における
硫化腐食メカニズムの解明と診断技術の開発

Elucidation of Mechanism and Development of
Diagnostics of Copper Sulfide Corrosion
in Oil-immersed Transformer

指導教員：匹田 政幸 教授
九州工業大学大学院工学研究科
電気電子工学専攻
水野 康太

要旨

近年、主に海外に設置されている電力用油入変圧器において、絶縁紙上に硫化銅が析出して絶縁不良を引き起こす不具合が報告されている。この硫化腐食問題による機器の品質問題は深刻化し、国際電気標準会議（IEC：International Electrotechnical Commission）のTC 10会議では硫化腐食問題に関する状況と検討結果の報告がなされ、国際大電力システム会議（CIGRE：International Council on Large Electric Systems）では硫化腐食のメカニズム、診断方法、抑制方法とリスクアセスメントのガイドラインを作成すべく、CIGRE A2-32が設立された。筆者は、CIGRE活動の一環として、電力用油入変圧器の硫化腐食の原因究明および診断方法の開発に取り組んだ。

第1章は『序論』であり、硫化腐食問題に対するこれまでの研究動向を調査して、研究課題を設定した。既報によれば、硫化銅生成の原因物質は金属不活性剤として絶縁油へ添加されたDibenzyl disulfide（以下、DBDS）であると報告されている。硫化銅生成反応は、DBDSが銅線と反応してCu-DBDS錯体を形成し、この錯体が絶縁油へ溶解することで絶縁紙へ移行する。その後、ラジカル反応によりベンジルラジカルとベンジルスルフェニルラジカルが放出されて絶縁紙上で硫化銅に分解するという反応メカニズムが明らかとなっている。しかしながら、絶縁油にDBDSが添加されていても銅線には確実に硫化銅が析出するものの、硫化銅が絶縁紙に析出する油とそうでない油が存在することが分かった。本論文の1つ目の課題は、絶縁紙上での硫化銅析出を促進する影響因子を明確にし、硫化腐食メカニズムを解明することである。

絶縁油の硫化腐食性試験方法として、IEC 62535が規定されている。この試験方法は、絶縁油へ紙巻銅板を浸漬して加熱した後、絶縁紙と銅板の目視観察で硫化銅析出の有無を判断する方法である。この試験方法は、絶縁油へのDBDS添加の有無を簡易的に判別する手法として非常に有効である。しかしながら、絶縁油へ添加されたDBDSは銅線との反応で消費されるため、既設器ではDBDSが枯渇している場合がある。この場合、既設器から採取した絶縁油を用いて機器を診断することはできない。本論文の2つ目の課題は、既設器から採取した絶縁油中から硫化銅副生成物を分析して機器の異常を診断する手法を提供することである。さらに、機器の異常診断で危険性を検知した場合、その対策が必要となる。1,2,3-Benzotriazole（以下、BTA）などの金属不活性剤は絶縁油に添加することで硫化銅抑制剤としても効果を発揮する。このBTAは銅線表面に数～数10nmの錯体被膜を形成する。この被膜がDBDSと銅線との反応を防ぐことで硫化銅生成反応を防

ることができる。このような硫化銅抑制剤を実器に適用して運用するためには、硫化銅抑制効果とその持続性を明らかにすることが必須である。本論文の3つ目の課題は、硫化銅抑制剤の効果の持続性を検証し、実器における抑制対策の運用について考察することである。

第2章には、『絶縁紙上での硫化銅生成メカニズムの解明』を記述する。絶縁紙への硫化銅析出の影響因子を明らかにするため、酸素と酸化防止剤である2,6-Di-tert-butyl-p-cresol（以下、DBPC）の影響を検証した。その結果、酸素とDBPCによって絶縁紙上の硫化銅析出が促進されることが明らかとなった。硫化銅生成反応においてCu-DBDS錯体はラジカル反応で硫化銅へ分解するが、錯体が分解してラジカルを放出した瞬間に他のラジカルがあれば、硫化銅にならず錯体へ戻ることができる。DBPCは酸素によってラジカルを放出してDBPCラジカルへと変化し、Cu-S-DBPC錯体が形成すると考えられる。この錯体も油中に溶解することができるため、絶縁油中での錯体寿命が長くなることで絶縁紙へ硫化銅が移行しやすくなると考えられる。

第3章には、『硫化銅副生成物を用いた既設器の異常診断技術の開発』を記述する。本診断方法は、Cu-DBDS錯体とCu-S-DBPC錯体が硫化銅へ分解する際に放出されるベンジルラジカルとベンジルスルフェニルラジカルから生成される硫化銅副生成物を絶縁油から検出する方法である。IEC 62535を模擬した硫化銅生成試験を実施し、生成される硫化銅副生成物の種類を調査した。その結果、酸素非存在下ではベンジルラジカル同士の反応生成物であるBibenzyl（以下、BiBz）とベンジルラジカルとベンジルスルフェニルラジカルとの反応生成物であるDibenzyl sulfide（以下、DBS）が生成することが分かった。酸素存在下では、ベンジルラジカルの酸化によって生成するベンジルペルオキシラジカルからベンジルアルコール、ベンズアルデヒド及び安息香酸が生成することが分かった。さらに、絶縁油中にDBPCが添加されている場合には、ベンジルラジカルとDBPCラジカルの反応生成物が生成されることを明らかとした。これらの硫化銅副生成物はDBSが枯渇した後も絶縁油から長期間検出可能であるため、既設器の硫化銅生成を診断する指標となる。

第4章には、『硫化腐食抑制対策の検討』について記述する。硫化銅抑制剤の効果とその持続性について検証した。硫化銅抑制剤は熱および酸素によって劣化することで、その効果を失うことが分かった。このため、絶縁油中の硫化銅抑制剤濃度を管理して濃度が低下した場合には機器への追加添加が必要となる。

第5章は、本論文の『総括』である。前述した絶縁紙上での硫化銅生成メカニズム、

硫化銅副生成物を用いた既設器の異常診断技術、検討した硫化腐食抑制対策を考慮して変圧器のメンテナンスフローを作成した。このフローによって、機器の運用方法を簡略化できた。本論文では学術的意義の観点から、絶縁紙へ硫化銅析出を促進する影響因子が酸素とDBPCであることを明確にし、これらの因子を絶縁紙上での硫化銅析出メカニズムへ反映させた。さらに、酸素およびDBPCの影響を反映した硫化銅副生成物を明確にし、既設器における硫化腐食の診断を可能とした。また、工学的意義の観点から、構築した硫化銅診断技術を用いた変圧器のメンテナンスフローを作成することができた。

目次

第一章：序論	1
1.1 変圧器の構造、構成材料と保守管理	1
1.1.1 変圧器の構造	1
1.1.2 変圧器に使用される絶縁油	3
1.1.3 変圧器の異常診断と保守管理	5
1.2 変圧器における硫化腐食問題	6
1.2.1 1970年代に発生した変圧器の硫化腐食問題	6
1.2.2 2000年代に発生した変圧器の硫化腐食問題	6
1.3 硫化腐食問題に対する研究動向	7
1.3.1 硫化銅原因物質の特定	7
1.3.2 硫化銅生成メカニズム	7
1.3.3 硫化腐食の診断方法	8
1.3.4 硫化腐食の抑制技術	10
1.4 研究課題の設定	11
1.4.1 絶縁紙上での硫化銅析出における酸素および絶縁油の影響	11
1.4.2 硫化腐食における外部診断技術の開発	12
1.5 まとめ	13
第二章：絶縁紙上での硫化銅生成メカニズムの解明	15
2.1 目的	15
2.2 実験方法	17
2.2.1 試料油の調整	17
2.2.2 加熱雰囲気制御	17
2.2.3 銅板および絶縁紙上での硫化銅生成量の測定	19
2.3 実験結果	20
2.3.1 銅板および絶縁紙の外観観察	20
2.3.2 試料燃焼-イオンクロマトグラフィーによる硫化銅の定量	21
2.4 絶縁紙上への硫化銅析出メカニズムの提案	23
2.5 まとめ	26

第三章：硫化銅副生成物を用いた既設器の異常診断技術の開発	27
3.1 目的	27
3.2 酸素と DBPC の影響を反映した硫化銅副生成物の推定反応	28
3.3 実験	30
3.3.1 加熱試験方法	30
3.3.2 硫化銅副生成物の分析方法	31
3.3.3 銅板および絶縁紙上での硫化銅生成量の測定	33
3.4 結果	34
3.4.1 硫化銅副生成物の確認	34
3.4.2 硫化銅生成量と硫化銅副生成物量の関係	37
3.5 考察	41
3.5.1 硫化銅副生成物による硫化銅量の計算	41
3.5.2 硫化銅副生成物の経時変化	42
3.5.3 硫化銅生成量と副生成物生成量の関係	42
3.6 まとめ	44
第四章：硫化腐食抑制対策の検討	45
4.1 目的	45
4.2 実験方法	45
4.2.1 試料油の調整と加熱方法	45
4.2.2 試料油中の硫化銅抑制剤の定量	46
4.2.3 劣化した硫化銅抑制剤を用いた抑制効果の検証方法	46
4.3 実験結果	47
4.3.1 硫化銅抑制剤の劣化	47
4.3.2 劣化した硫化銅抑制剤の抑制効果	49
4.4 考察	50
第五章：総括	51
5.1 IEC 62535 試験後の変圧器のメンテナンスフロー	51
5.2 まとめ	52
参考文献	54
謝辞	60

第 1 章

序論

第 1 章では、本論文のテーマとなる電力用油入変圧器の硫化腐食問題に対するこれまでの研究動向を調査して、研究課題を設定する。

1.1 変圧器の構造、構成材料と保守管理

1.1.1 変圧器の構造

変圧器は、電磁誘導作用の原理によって鉄心を流れる磁束の変化で巻線に起電力を誘起させ、電流電圧の大きさを変換する機器である。図 1-1 に大容量外鉄形変圧器の内部構造を示す。図 1-1 に示すように、変圧器の主な構成材料は鉄心、コイルである。また、絶縁材料としてプレスボードと絶縁油を有する。タンク内の絶縁油をラジエータによって冷却することで、機器を冷却する。図 1-2 にコイルの断面図を示す。図 1-2 に示すように、通電媒体である銅線には絶縁紙を巻きつけて設置されており、隣り合うターン間でコイルが短絡しないような構造となっている。

油入変圧器は用途によって電力用、配電用、産業用に分類される。据付場所によって屋外用と屋内用に、冷却方式によっては油入自冷、油入風冷、油入水冷、送油自冷、送油風冷、送油水冷などに分類され、さらに、開放型変圧器と密閉型変圧器に分類される。開放型変圧器は絶縁油の劣化に対して空気の影響を受け、コンサベータ方式を活用している密閉型変圧器は空気の影響を受けない。変圧器の加熱冷却によって絶縁油が膨張・収縮を繰り返すと、変圧器の内部には呼吸するように空気の出入りが発生する。これによって絶縁油が水分や酸素と接触して酸化するため絶縁性能など電気特性の劣化につながる。このように変圧器内部への空気の流入を防ぐことを目的にコンサベータを使用する。コンサベータ内部は変圧器と同様に絶縁油で満たされるが、上部に空気袋が収容されており、絶縁油が膨張すると空気袋からブリーザーを通して空気が外部に排出される。絶縁油が収縮した場合には、ブリーザーから外気が流入する。このように、コンサベータを活用することで、変圧器内部で絶縁油と空気の接触がなくなり、絶縁油の酸化劣化を抑制できる利点がある。

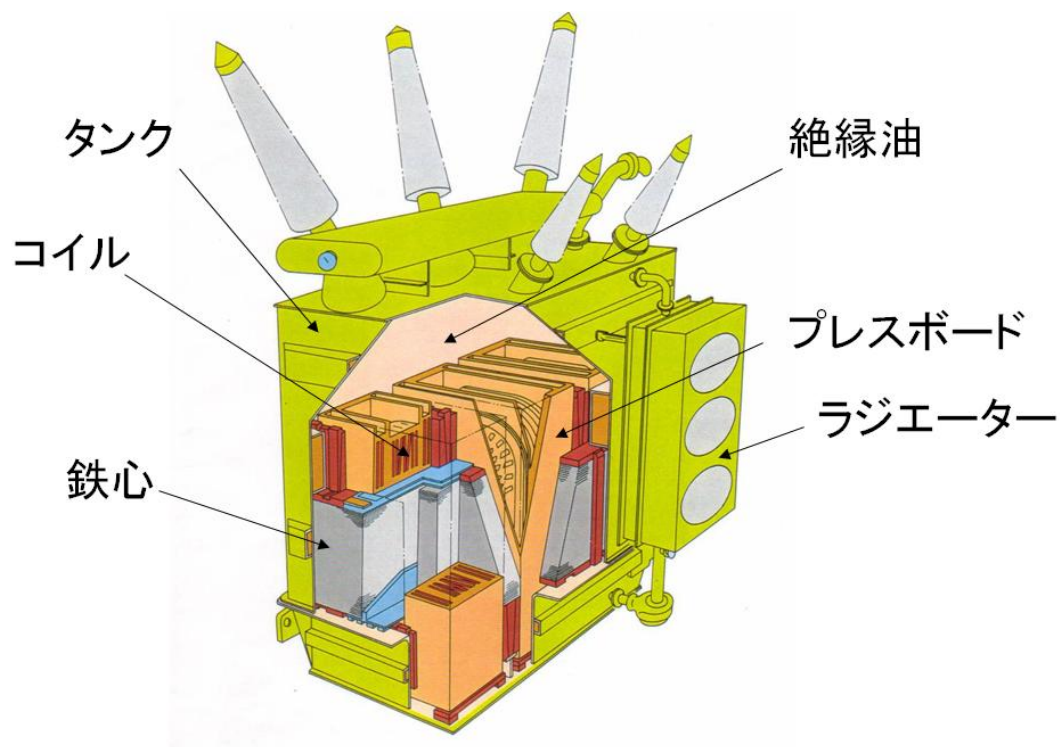


図 1-1 大容量外鉄型変圧器の内部構造

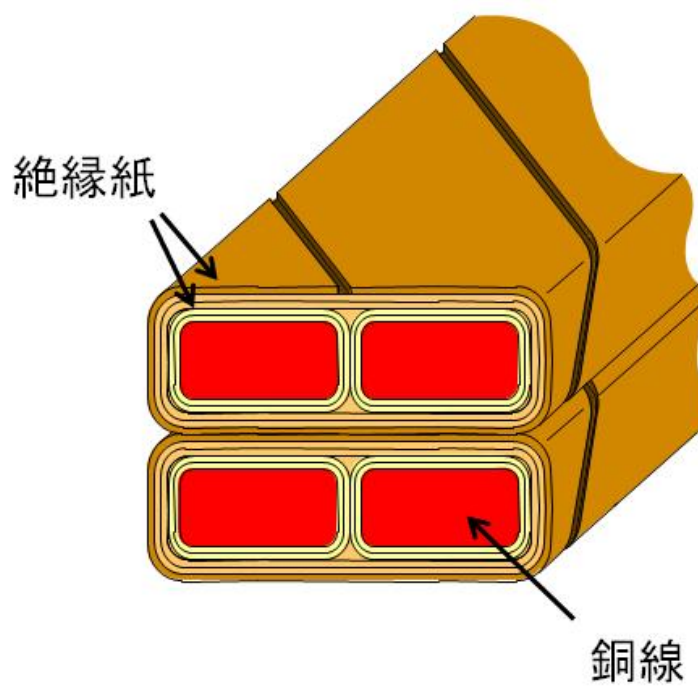


図 1-2 コイルの断面図

1.1.2 変圧器に使用される絶縁油

一般的に油入変圧器の絶縁油には、鉱油を精製したものを用いる。パラフィン系の原油はワックス分を多く含み、低温でワックスが析出するため絶縁油には不向きであるとされてきた。しかしながら、1970 年代あたりからワックス分を取り除く脱ろう技術が向上し、パラフィン系原油であってもナフテン系原油と同等の特性が得られるようになった。図 1-3 にパラフィン系原油およびナフテン系原油の精製方法を示す。常圧蒸留でガソリン、灯油および軽油などを取り除いた後、残った重質分をさらに減圧で蒸留することによって、絶縁油のベースとなる潤滑油基材を取り出し、精製される。硫酸処理では廃酸スラッジが多量に出ることから公害の対象となり、近年では溶剤精製と水素化精製が主流となってきている[1]。

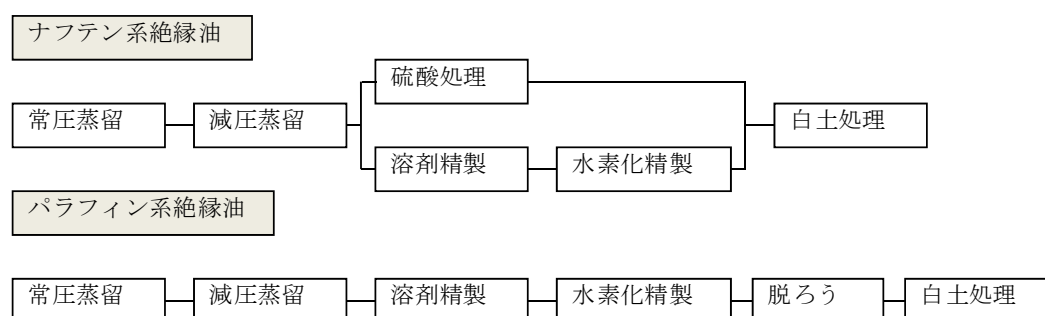

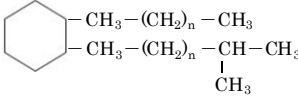
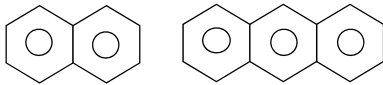
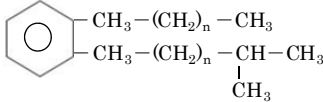
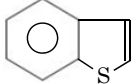

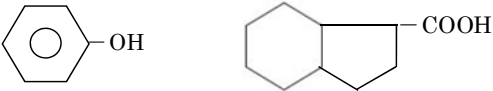


図 1-3 パラフィン系原油およびナフテン系原油の精製方法

このようにして精製された鉱油系絶縁油の組成を表 1-1 に記す。表 1-1 に記すように、鉱油系絶縁油は飽和炭化水素のパラフィン、環状の飽和炭化水素のナフテンおよびベンゼン環を有する芳香族化合物が主成分となる。これらの主成分に加えて、微量ではあるが硫黄化合物、窒素化合物および酸素化合物が含まれる。硫黄化合物は、モノスルフィド類、ジスルフィド類、メルカプタン類、チオフェン類などが存在する。このような基油に酸化防止剤である 2, 6-ジ-tert-p-クレゾールや流動体電抑制剤である 1, 2, 3-ベンゾトリアゾールなどを添加して経年劣化に対する信頼性が保たれている[2]。

表 1-1 鉱油系絶縁油の組成

組成	化学構造
パラフィン	 <p>2 環ナフテン 3 環ナフテン</p>  <p>アルキル置換ナフテン</p>
ナフテン	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ n-パラフィン $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ iso-パラフィン
芳香族化合物	 <p>2 環芳香族 3 環芳香族</p>  <p>アルキル置換芳香族</p>
硫黄化合物	$\text{R}-\text{S}-\text{R}$ $\text{Ph}-\text{S}-\text{Ph}$ モノスルフィド $\text{R}-\text{SS}-\text{R}$ $\text{Ph}-\text{SS}-\text{Ph}$ ジスルフィド $\text{R}-\text{SH}$ $\text{Ph}-\text{SH}$ メルカプタン  チオフェン
窒素化合物	 <p>塩基性窒素化合物 非塩基性窒素化合物</p>
酸素化合物	 <p>フェノール ナフテン酸類</p>

1.1.3 変圧器の異常診断と保守管理

変圧器の保守管理に関する効果的な異常診断手法として、油中ガス分析が有効とされている。油中ガス分析は、(1) 機器からの絶縁油を採油、(2) 採油した試料油から油中ガスを抽出、(3) ガスクロマトグラフによる抽出した油中ガスの分析、(4) 分析結果から機器の異常を診断のプロセスで実施する。このように、絶縁油を採油して分析することで、機器を解体および停止することなく異常を診断することができる。

(1) 機器からの絶縁油を採油

変圧器下部の排油弁から 1～20 の絶縁油を容器やシリンジに採取する。この絶縁油を分析することで機器の異常を診断することができる。このため、機器を解体および停止することなく異常が診断できるメリットがある。

(2) 採油した試料油から油中ガスを抽出

試料油から油中ガスを抽出する方法は、抽出装置内部に真空空間を作って抽出するトリチェリ方式、テブラポンプ方式、ピストン方式、ベローズ方式がある。また、不活性ガスを試料油に吹き込み油中ガスと置換するストリップング方式がある。この方法は精度・感度が良いために広く使用され、国際電気標準会議（IEC：International Electrotechnical Commission）でも採用を推奨されている。

(3) ガスクロマトグラフによる抽出した油中ガスの分析

ガスクロマトグラフは、試料油から抽出した油中ガスをカラムで分離し、熱伝導度検出器や水素炎イオン化型検出器で検出する分析手法である。保持時間から検出された油中ガスの種類を同定し、各油中ガス成分のピーク面積値から各油中ガスの濃度を研鑽することができる。

(4) 分析結果から機器の異常を診断

過熱、部分放電やアーク放電などの変圧器の内部異常によって絶縁油が分解し、水素、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、一酸化炭素などが生成される。これらの化合物の油中濃度から変圧器の異常を診断する。

1.2 変圧器における硫化腐食問題

1.2.1 1970 年代に発生した変圧器の硫化腐食問題

表 1-1 に鉱油系絶縁油の組成を示したように、鉱油系絶縁油は微量ではあるが硫黄化合物を含む。1970 年代から 1980 年代にかけて変圧器内部の銅部品が黒色に変色する現象が見られた。接続部や端子などの絶縁油中に露出した銅と油中に微量に含まれている硫黄化合物が反応して硫化銅が生成したため、この現象が起きることが分かった。生成した硫化銅は半導体であるため、銅部品から剥離して機器内を漂うと絶縁破壊によって機器を破壊する可能性がある。また、導体の接続部では、接触不良による機器の異常過熱を引き起こす原因となることも分かった。

この硫化腐食問題に対しては、硫黄との反応性が低いスズなどの金属メッキを施す、塗装するなどの銅部品に対する対策と絶縁油の精製度の向上といった対策などで問題は終息した[1]。

1.2.2 2000 年代に発生した変圧器の硫化腐食問題

2000 年以来、変圧器やリアクトルなどの油入電気機器において絶縁紙上に硫化銅が析出する新しいタイプの硫化腐食による絶縁不良が頻発した。硫化腐食による不具合事例は海外でのみ報告されており、カナダ、イタリア、スペイン、スウェーデン、コロンビア、南アフリカ、タイ等から 100 件程度の報告があるとされている。この問題に対して、2005 年に IEC 総会 TC 10 本会議では硫化腐食問題に関する状況と検討結果の報告がされた。さらに、同年に硫化腐食のメカニズム、診断方法、抑制方法とリスクアセスメントのガイドラインを作成すべく、国際大電力システム会議（CIGRE: International Council on Large Electric Systems）WG A2-32 が設立された。このため、世界的に認識されるようになる。

1.3 硫化腐食問題に対する研究動向

1.3.1 硫化銅原因物質の特定

新しいタイプの硫化腐食による最初の不具合は、2001 年に AH. Rocha により報告された[4]。その後、徐々に不具合報告が増えたことで、重大な品質課題となった[5,6]。硫化腐食による不具合事例は、カナダ、イタリア、スペイン、スウェーデン、コロンビア、南アフリカ、タイ等から 100 件程度の報告があるとされており、日本国内では報告されていない[7]。

図 1-3 に主に潤滑油の金属不活性剤として添加されるジベンジルジスルフィド (DBDS:Dibenzyl Disulfide) の化学構造を示す。硫化腐食を示した変圧器の絶縁油からこの DBDS が必ず検出されるため、この化合物が硫化腐食に関与している可能性が高いと、2006 年に R. Maina らによって報告された[8]。この報告がきっかけとなり、DBDS の硫化腐食性に関する研究が盛んに行われ、DBDS は銅との反応性が非常に高いことが分かった。その結果、DBDS が硫化腐食の原因物質であると世界中で認知された[6, 9-15]。

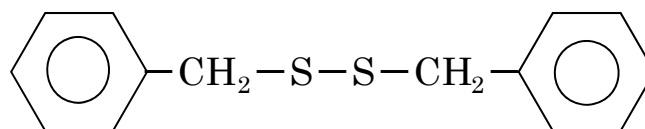


図 1-3 DBDS の化学構造

1.3.2 硫化銅生成メカニズム

2008 年に DBDS による硫化銅生成反応が、S. Toyama らにより報告され[16-18]、この反応は広く認知された。図 1-4 に S. Toyama らにより提案された硫化銅生成メカニズムを示す。図 1-4 に示すように、絶縁油に添加された DBDS は銅と反応し、Cu-DBDS 錯体を形成する。この錯体は金属と有機物との化合物であり、金属に比べて絶縁油への溶解性が高い。このため、錯体の一部は絶縁油に溶解し、絶縁油中を漂いながらラジカル的に分解し、ベンジルラジカルとベンジルスルフェニルラジカルを放出する。これらのラジカルが離脱後に、Cu-DBDS 錯体は銅線や絶縁紙上で硫化銅へと変化する。一方、錯体から放出されたベンジルラジカルとベンジルスルフェニルラジカルは、化学的に不安定な状態であるため即座に安定な化合物へと変化する。ベンジルラジカル同士が反応する

とビベンジル (BiBz:Bibenzyl) に、ベンジルラジカルとベンジルスルフェニルラジカルが反応するとジベンジルスルフィド (DBS:Dibenzyl sulfide) に、ベンジルスルフェニルラジカル同士が反応すると DBDS を生成する。これらの化合物の中で DBDS を除いた BiBz と DBS は、硫化銅副生成物として生成される。このため、運転中の変圧器から絶縁油を採取して分析することで、変圧器における硫化銅生成の診断に適用できると期待されている

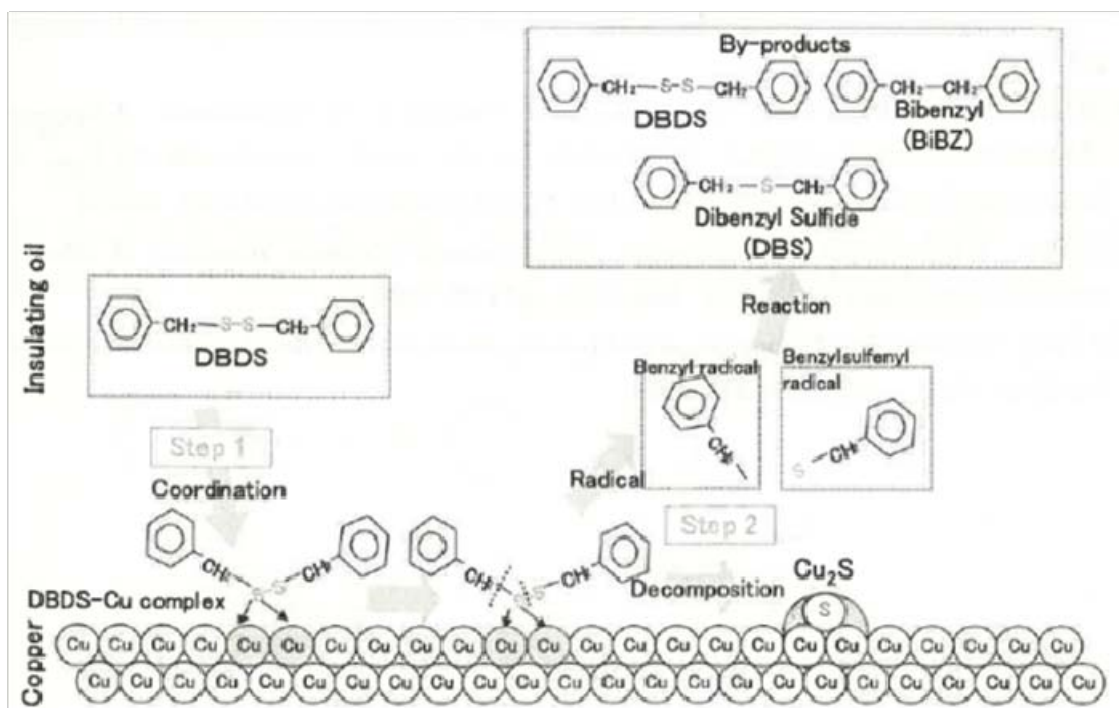


図 1-4 外山らにより提案された硫化銅生成メカニズム

出典：第 28 回絶縁油分科会研究発表会

外山悟、谷村純二、山田直志、永尾栄一、網本剛、「絶縁油中 DBDS の分析」

1.3.3 硫化腐食の診断方法

硫化腐食性試験方法は、絶縁油の硫化腐食性を直接的に評価する試験方法であり、IEC、アメリカ材料試験協会 (ASTM:America Society for Testing and Materials)、日本工業規格 (JIS:Japanese Industrial Standard) などにおいて規格化されている。硫化銅生成の原因物質が DBDS と明らかとなったことで、絶縁油の硫化腐食性試験方法が改定された。表 1-2 に IEC、ASTM、JIS における硫化腐食性試験方法をまとめた。硫化腐食

性試験では、バイアル瓶へ所定量の絶縁油と銅板、または紙巻銅板を共存させ、所定の条件で加熱する。加熱後、銅板、または、絶縁紙と銅板の外観観察によって硫化銅生成の有無を判定する。IEC では、絶縁油そのものに含有する硫黄化合物の腐食性を評価するために DIN 51353 が定められていたが、DBDS による硫化腐食問題が顕在化した後に紙巻導体を用いた硫化腐食試験の IEC 62535 に変更された。IEC 62535 では、DIN 51353 よりも加熱温度と加熱時間が過酷な条件となっている。また、銅板に加えて絶縁紙も判定基準に定められており、DBDS による硫化腐食現象に対応した試験へ変更されている。ASTM D 1275 B は絶縁紙を用いず、銅板のみの腐食性試験となっている。この評価には、ASTM D130 のカラーコードを用いており、色見本と銅板の変色を比較することで客観的な腐食性評価が可能となっている。また、JIS C 2101 では、日本国内で DBDS による硫化腐食問題が発生していないため硫化腐食性試験の改定は行われていない。

表 1-2 IEC、ASTM、JIS における硫化腐食性試験方法

規格	IEC		ASTM	JIS
規格番号	DIN 51353	62353	D 1275 B	C 2101
規格年	1985	2008	2006	2008
加熱温度	100℃	150℃	150℃	140℃
加熱時間	18 時間	72 時間	48 時間	19 時間
雰囲気	空気		窒素	
共存材料	絶縁油、 研磨有の 銀板	絶縁油、 紙巻銅板 (絶縁紙+ 研磨無の銅板)	絶縁油、 研磨有の銅板	
判定基準	銀板の外観	銅板の外観 絶縁紙の外観	銅板の外観	

1.3.4 硫化腐食の抑制技術

硫化腐食性試験で危険性を検知した場合、対策を取る必要がある。対策の方法としては以下に記す方法が検討されている。

1 つ目の対策として、DBDS が未添加の絶縁油への入れ替え、または吸着剤を用いた DBDS の除去が検討されている[19-21]。原因物質である DBDS が非含有の絶縁油を使用すれば、それ以降の硫化銅生成の進行を止まるため最も信頼性の高い抑制策と考えられる。しかしながら、絶縁油を交換するためには、機器の運転を停止すると共にコスト面でもデメリットがある。

2 つ目の対策として、1,2,3-ベンゾトリアゾール (BTA:1,2,3-benzotriazole) や Irgamet39 などの硫化銅抑制剤を用いた対策が検討されている[22-24]。図 1-5 に BTA と Irgamet39 の化学構造を、図 1-6 に硫化銅抑制剤による硫化銅抑制メカニズムを示す。硫化銅抑制剤は、銅表面に数～数 10nm の錯体被膜を形成する。この膜が DBDS と銅との反応を防ぐことで硫化銅生成反応を防ぐことができる。この手法では機器を停止することなく硫化銅生成を抑制することができる。しかしながら、BTA と Irgamet39 を添加した絶縁油を用いて機器を運転した場合に水素が生成することが分かってきた[26]。特に、Irgamet39 を添加した場合には水素の生成量が多いと言われている。水素は、1.1.3 で述べた油中ガス分析の診断指標でもあるため、過熱や放電の異常診断の妨げとなると懸念されている。

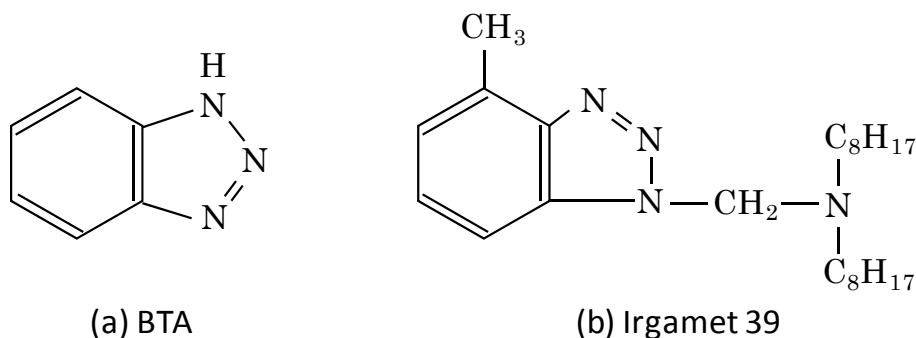


図 1-5 BTA と Irgamet39 の化学構造

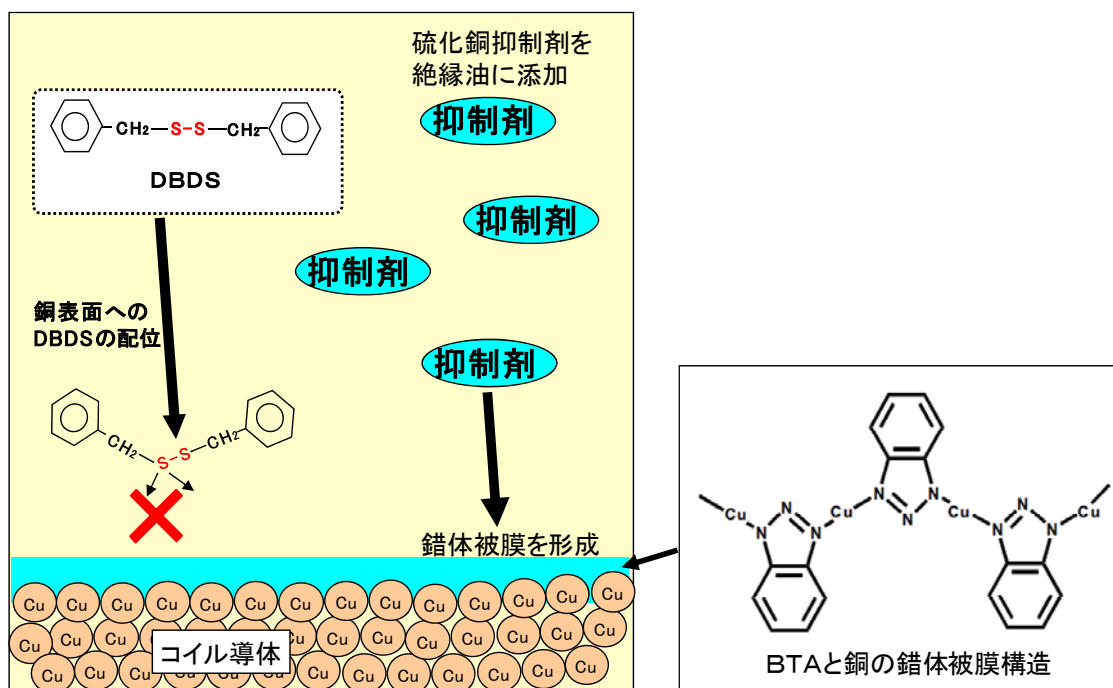


図 1-6 硫化銅抑制剤による硫化銅抑制メカニズム





1.4 研究課題の設定

1.4.1 絶縁紙上での硫化銅析出における酸素および絶縁油の影響

1.3.2 で述べたように、新しいタイプの硫化腐食問題において硫化銅原因物質が DBDS であること、DBDS と銅の反応生成物である Cu-DBDS 錯体を経て、絶縁紙上で硫化銅が生成することが分かった。しかしながら、この硫化銅生成メカニズムにおいては、酸素の影響が明らかとなっていない。硫化銅生成における酸素の影響についてはこれまでに報告されているが[9, 27-30]、酸素によって硫化銅生成が促進される場合と抑制される場合があると対照的な報告がされている。1.1.1 で述べたように、変圧器には密閉型と開放型のタイプがあり、機器内における空気の流通の観点から硫化銅生成に対する酸素の影響を明確にすることは必須である。表 1-3 に市販油 A と市販油 B を用いて IEC62535 試験を実施した結果を示す。いずれの市販油にも DBDS を 120ppm 添加しており、試験後に銅板は黒色に変色し、硫化銅生成が確認された。一方、市販油 B では絶縁紙上に硫化銅が生成したが、市販油 A ではほとんど生成しなかった。このように、絶縁紙上に硫化銅を生成しやすい絶縁油と生成しにくい絶縁油が存在することが分かった。以上述べた

ように、硫化銅生成における酸素と絶縁油の影響については不明確な点があり、絶縁紙上での硫化銅生成メカニズムは明らかとなっていない。本論文では学術的意義の観点から、これらの原因を明らかにして、絶縁紙上での硫化銅生成メカニズムを解明することを目的に設定した。

表 1-3 市販油 A と市販油 B を用いた IEC62535 試験

市販油 A		市販油 B	
銅板	絶縁紙	銅板	絶縁紙
			

1. 4. 2 硫化腐食における外部診断技術の開発

1. 3. 3 で述べたように、絶縁油の硫化腐食性試験には IEC62535 試験を用いるのが一般的である。しかしながら、IEC62535 試験は運転中の変圧器から採取した絶縁油の硫化腐食性を評価するには適さない。図 1-6 に絶縁油中の DBDS 濃度と加熱時間の関係を示す。DBDS を 120ppm 添加した絶縁油に紙巻銅板を封入し、150℃で約 300 時間加熱した。絶縁油中の DBDS 濃度を測定した結果、DBDS は銅との反応によって消費され、約 150 時間で DBDS が枯渇することが分かった。この結果から、運転中の絶縁油においても DBDS が枯渇する可能性がある。IEC62535 試験で硫化腐食性を示した場合には、絶縁油に DBDS が添加されていると判定できる。しかしながら、腐食性を示さなかった場合には、DBDS が枯渇している可能性が否定できないため、絶縁油から DBDS の痕跡を辿る技術が必要となってくる。

1. 3. 2 で述べたように、既設器から絶縁油を採取して BiBz と DBS のような硫化銅副生成物を分析することが、変圧器における硫化銅生成の外部診断に適用できると期待されている。本論文では、硫化銅副生成物を用いた外部診断を適用可能とするため、BiBz と DBS 以外の硫化銅副生成物を明確にして診断技術の高度化を図ることを目的とした。

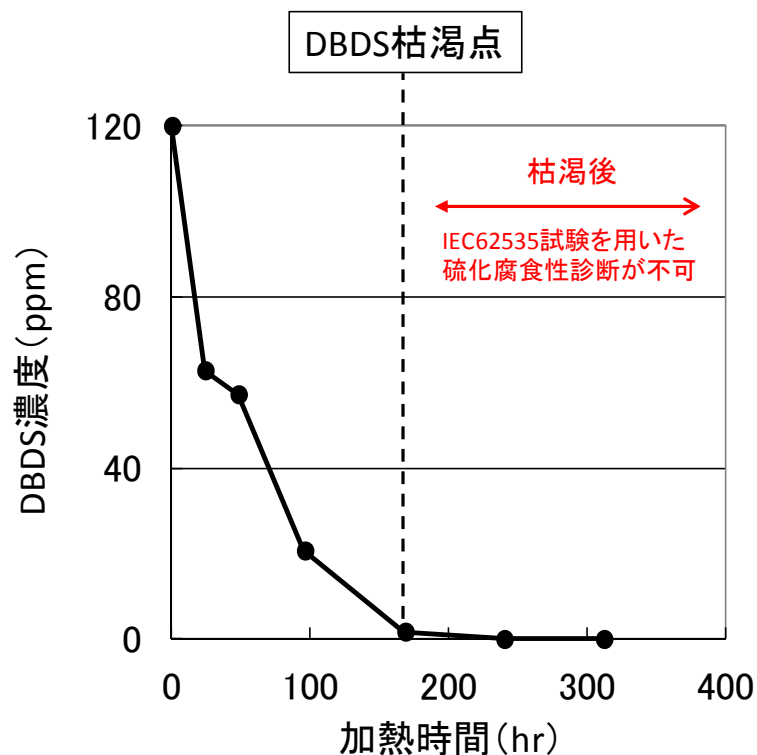


図 1-6 絶縁油中の DBDS 濃度と加熱時間の関係

1.4.3 まとめ

以上述べたように、DBDS による硫化腐食問題の研究は、国内外で盛んに進められている。筆者は、DBDS による硫化腐食問題に対する研究動向を調べた結果、以下の課題を抽出した。

- これまでに研究成果によって、窒素中での硫化銅生成メカニズムはほぼ解明されている。しかしながら、実器の環境を模擬するには硫化銅生成メカニズムにおける空気と絶縁油の影響を解明する必要がある。第 2 章では、絶縁紙への硫化銅析出に対する酸素と絶縁油の影響を明確にし、絶縁紙での硫化銅生成メカニズムについて述べる。
- IEC62535 試験は、DBDS が含まれる未使用の絶縁油の硫化腐食性を診断するのに非常に有効な手段である。しかしながら、運転中の機器から絶縁油を採取して診断

する場合においては、DBDS と銅が反応して枯渇している場合がある。第 3 章では、先に解明した硫化銅生成メカニズムに則した硫化銅生成副生成物による変圧器の硫化腐食診断方法について述べる。

- BTA や Irgamet 39 等の硫化銅抑制剤を絶縁油へ添加して実器に適用するためには、硫化銅抑制効果の持続期間を明確にする必要がある。第 4 章では、硫化銅抑制剤の効果とメンテナンス方法について述べる。

第2章

絶縁紙上での硫化銅生成メカニズムの解明

第2章では、絶縁油へ添加された酸化防止剤の2,6-ジ-tert-p-クレゾール（以下、DBPC）と絶縁油が曝される雰囲気中の酸素が絶縁紙への硫化銅析出を促進する影響因子であることの検証結果を述べる。さらに、絶縁油を介して銅線から絶縁紙への硫化銅移行メカニズムについて述べる。

2.1 目的

絶縁油の硫化腐食性試験方法には IEC62535 試験が用いられている。この試験は、紙巻銅板を絶縁油に浸漬して 150℃で 72 時間加熱し、加熱後の銅板および絶縁紙の変色状況を目視観察で評価する方法である。硫化銅生成反応は、DBDS が銅と反応して Cu-DBDS 錯体を形成し、この錯体の一部が絶縁油へ溶解して絶縁紙へ移行する。その後、ラジカル反応によってベンジルラジカルとベンジルスルフェニルラジカルが放出されて絶縁紙上で硫化銅に変化するという反応メカニズムが明らかとなっている。しかしながら、1.4.1 に記載したように絶縁油に DBDS が添加されていても銅板上には確実に硫化銅が析出するものの、硫化銅が絶縁紙へ析出する油と析出しない油が存在することが分かった。

一般的に酸化防止剤として絶縁油に添加されている DBPC は、図 2-1 に示すようなラジカル反応で油の酸化反応を抑制する[31]。絶縁油の主成分である炭化水素は、熱分解によりラジカル化する（式 2.1）。ラジカル化した炭化水素は、酸素と反応してペルオキシラジカルへ変化する（式 2.2）。ここで絶縁油に添加された DBPC は、ペルオキシラジカルに水素を引き抜かれ、DBPC ラジカルへと変化する（式 2.3）。さらに、DBPC ラジカルとペルオキシラジカルが反応して、油の酸化反応は停止する（式 2.4）。絶縁油の酸化反応と硫化銅生成反応はラジカル反応であるため、酸素と DBPC は硫化銅生成反応へ影響を及ぼすと考えられる。

第2章では絶縁紙での硫化銅析出を促進する影響因子として DBPC と酸素に着目し、これらの影響を明確にした。さらに、これらの影響因子を反映した絶縁紙への硫化銅析出メカニズムを提案する。

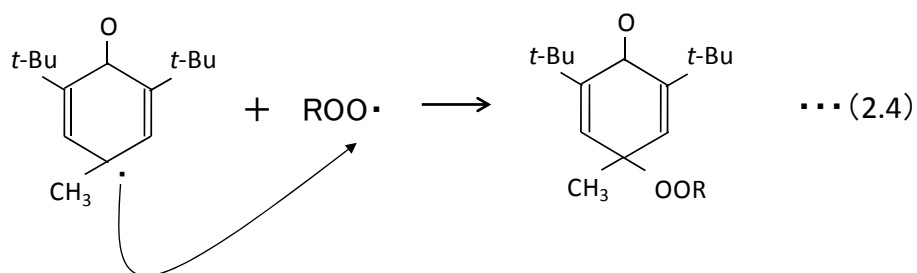
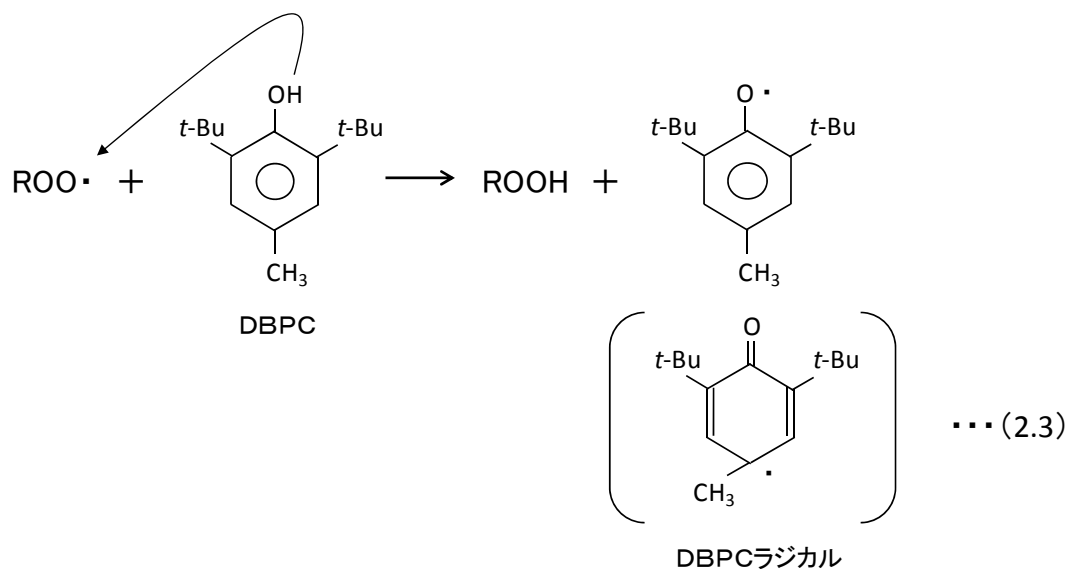
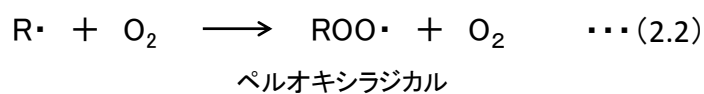
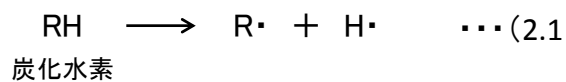


図 2-1 DBPC による絶縁油の酸化抑制反応

2.2 実験方法

絶縁紙上での硫化銅生成に対する酸素と DBPC の影響を明確にするために実施した試験の試料および加熱雰囲気を以下に説明する。

2.2.1 試料油の調整

本実験に用いた試料油を表 2-1 に記す。絶縁油には、DBDS と DBPC が未添加の市販油を用いた。この絶縁油の DBDS 濃度が 1154ppm になるように調整し、DBPC を添加しない試料油 A と DBPC 濃度が 0.4% となるように調整した試料油 B を準備した。試料油 A と試料油 B を用いた硫化腐食性試験を比較することで、絶縁紙上への硫化銅析出に対する DBPC の影響を評価する。

表 2-1 本実験に用いた試料油

試料油	ベースオイル	添加剤	
		DBDS	DBPC
A	市販の絶縁油 (DBDS と DBPC 共に未添加)	1154ppm	0%
B			0.4%

2.2.2 加熱雰囲気の制御

加熱雰囲気の制御図を図 2-2 に示す。バイアル瓶に 20mL の試料油を封入し、縦 30mm、横 7.5mm、厚み 1.5mm の大きさの銅板に絶縁紙を 1 枚巻いた紙巻銅板を絶縁油に浸漬させた。このバイアル瓶を密閉容器に設置し、密閉容器に 30mL/分で所定のボンベガスを流通させた。ボンベのガス種を表 2-2 にまとめる。雰囲気Ⅰでは窒素濃度 100%のガスを、雰囲気Ⅱは酸素濃度 2.5%と窒素濃度 97.5%の混合ガスを、雰囲気Ⅲでは酸素濃度 5%と窒素濃度 95%の混合ガスを、雰囲気Ⅳでは酸素濃度 10%と窒素濃度 90%の混合ガスを、雰囲気Ⅴでは酸素濃度 20%と窒素濃度 80%の混合ガスを用いて雰囲気を制御した。加熱条件は IEC62535 と同条件とし、これらの雰囲気で試料油に浸漬した紙巻銅板を 150℃で 72 時間加熱した。このように、雰囲気Ⅰから雰囲気Ⅴで実施する硫化腐食性試験を比較することで、絶縁紙上への硫化銅析出に対する酸素の影響を評価する。

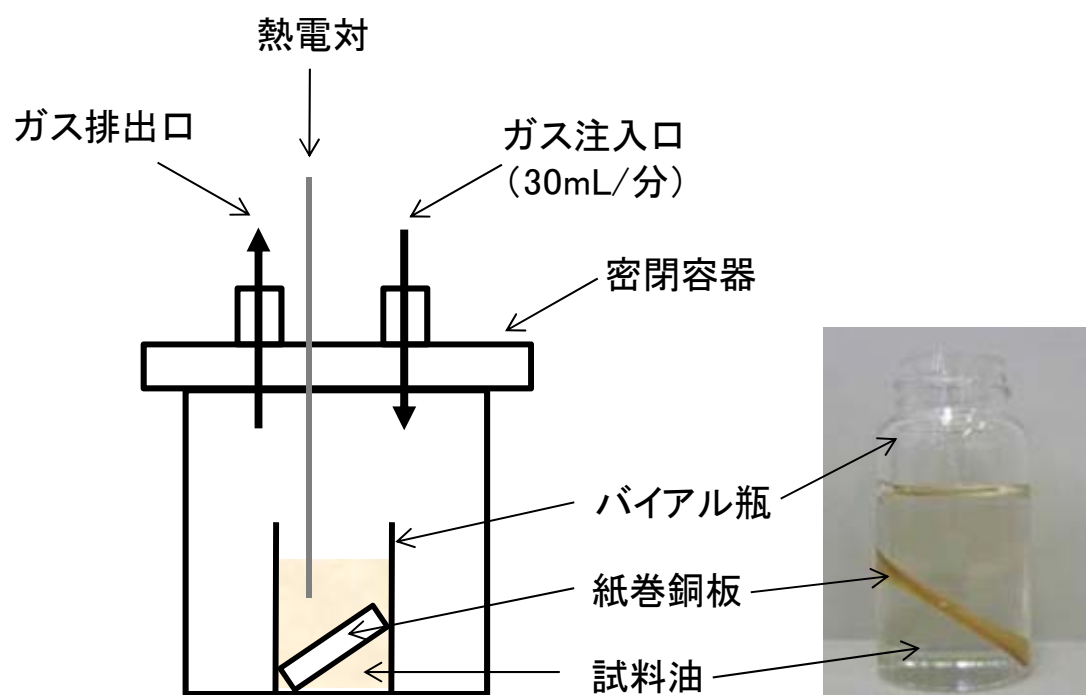


図 2-2 加熱雰囲気制御図

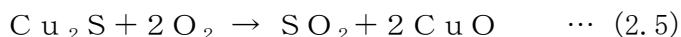
表 2-2 雰囲気制御に用いたガスポンプの種類

雰囲気	酸素濃度	窒素濃度
I	0%	100%
II	2.5%	97.5%
III	5%	95%
IV	10%	90%
V	20%	80%

2.2.3 銅板および絶縁紙上での硫化銅生成量の測定

銅板と絶縁紙上に析出した硫化銅量は試料燃焼－イオンクロマトグラフィーによって定量した。試料燃焼－イオンクロマトグラフィーとは、試料を酸素中で燃焼させて燃焼ガスを吸収液に捕集するステップとこの吸収液中のハロゲンや硫酸イオンをイオンクロマトグラフィーによって分離・定量する分析手法である。

図 2-3 に分析装置の構成を示す。銅板または絶縁紙を 900℃で保たれたアルゴン及び酸素雰囲気中の反応管へそれぞれ挿入する。アルゴンと酸素ガスは共に 200mL/分の流量で流した。銅板および絶縁紙上の硫化銅は熱分解された後に酸素により燃焼酸化で亜硫酸ガスに分解し（式 2.5）、吸収液に捕集される。この亜硫酸ガスを吸収液に含まれる過酸化水素によって酸化することで硫酸イオン（式 2.6）になる。吸収液は、過酸化水素の濃度を 900ppm に調整し、分析誤差を補正するための内標準試料としてリン酸イオンの濃度を 10ppm に調整したものを使用した。この吸収液をイオンクロマトグラフィーに 25 μ L 注入して分析する。



イオンクロマトグラフィーは溶離液に電解質の水溶液を、固定相（カラム）にイオン交換樹脂を用いて、イオンのような電荷をもつ分子を分離する液体クロマトグラフィーである。カラムによって分離されたイオンは、サプレッサーを通過し、電気伝導度検出器で測定される。本実験では、溶離液として 2.7mM 炭酸水素ナトリウム/0.3mM 炭酸水素ナトリウム水溶液を 1.5mL/分で送液した。カラムは DIONEX 製 AS12A を使い、サプレッサーは DIONEX 製 SRS-300 を用いた。また、硫化銅量を定量するため、標準試料に和光純薬製の硫化銅（I）を用いて検量線を作製した。

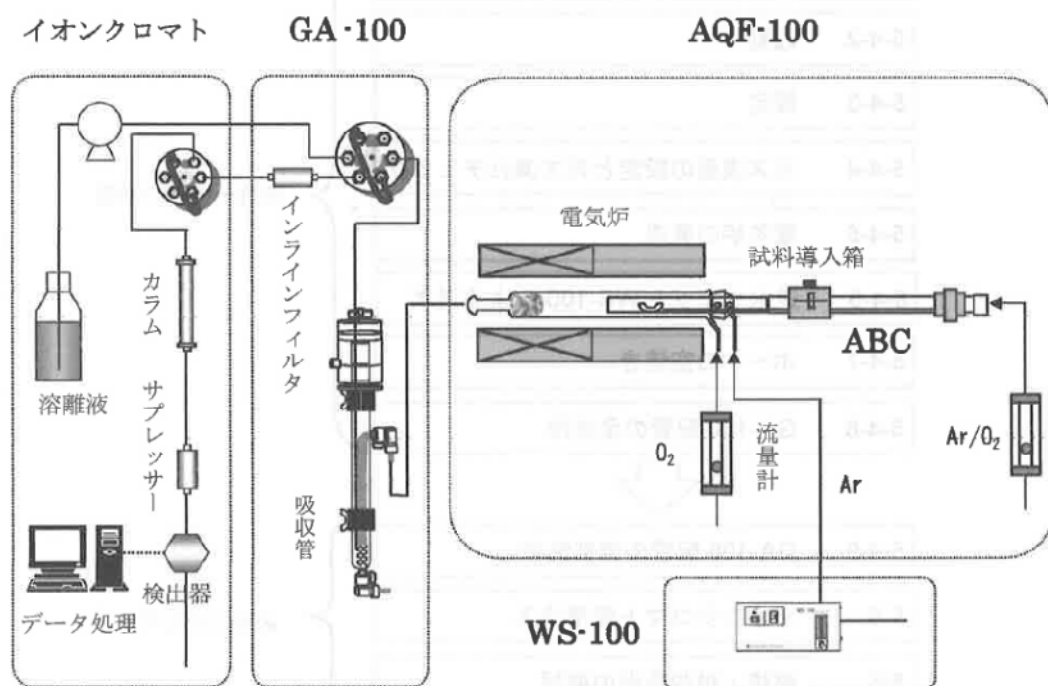





















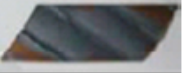
図 2-3 試料燃焼－イオンクロマトグラフィー分析装置の構成

2.3 実験結果

2.3.1 銅板および絶縁紙の外観観察

表 2-3 に試料油 A (DBPC 添加) と試料油 B (DBPC 未添加) を所定の雰囲気中で加熱した後の銅板および絶縁紙の写真を示す。表 2-3 に示すように、銅板は全ての条件で黒色に変色し、DBPC および酸素濃度によらず硫化銅が析出することが分かった。試料油 A で加熱した絶縁紙は、酸素濃度が 10% と 20% の場合に絶縁紙のエッジ部が黒色に変色して硫化銅の析出が観察されたが、その他の条件では絶縁紙の変色はほとんど観察されなかった。試料油 B で加熱した絶縁紙は、酸素濃度が 5% で絶縁紙の折り曲げ部が黒色に変色し、硫化銅の析出が観察された。また、酸素濃度が 20% になると絶縁紙全体が黒色に変色していることが観察され、DBPC の添加と酸素の影響で絶縁紙での硫化銅析出が促進される傾向にあることが分かった。

表 2-3 加熱試験後の銅板および絶縁紙の外観

雰囲気 の 制御条件		試料油A (DBPC添加なし)		試料油B (DBPC添加あり)	
		銅板	絶縁紙	銅板	絶縁紙
酸素濃度	0%				
	2.5%				
	5%				
	10%				
	20%				

2.3.2 試料燃焼-イオンクロマトグラフィーによる硫化銅量の測定

図 2-4 に試料油 A (DBPC 添加) と試料油 B (DBPC 未添加) を所定の雰囲気で加熱した後の絶縁紙上の硫化銅析出量を示す。図 2-4 に示すように、試料油 A と試料油 B 共に雰囲気中の酸素濃度が高くなるにしたがって、絶縁紙上の硫化銅析出量が多くなることが分かった。また、試料油 A と試料油 B で硫化銅析出量を比較した結果、DBPC が添加されている試料油 B の方が未添加の試料油 A よりも絶縁紙上の硫化銅析出量が多くなることが分かった。

図 2-5 に試料油 A と試料油 B を所定の雰囲気で加熱した後の銅板上の硫化銅析出量を示す。図 2-5 に示すように、DBPC が未添加の試料油 A の場合は銅板上の硫化銅析出量は酸素の影響によらずほとんど変わらなかった。DBPC が添加されている試料油 B は酸素の影響で銅板上の硫化銅量が減少した。

以上述べたように、DBPC と酸素の影響で絶縁紙上の硫化銅析出は促進され、銅板上の硫化銅析出は抑制されることが分かった。

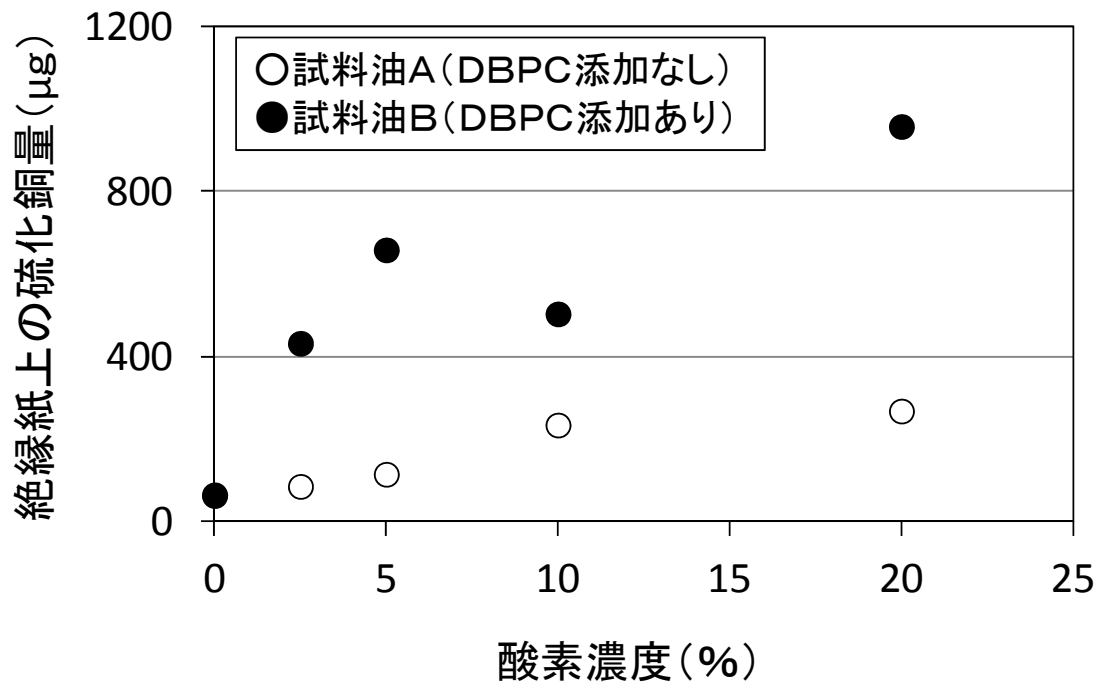


図 2-4 試料油 A と試料油 B での絶縁紙上の硫化銅析出量に対する酸素の影響

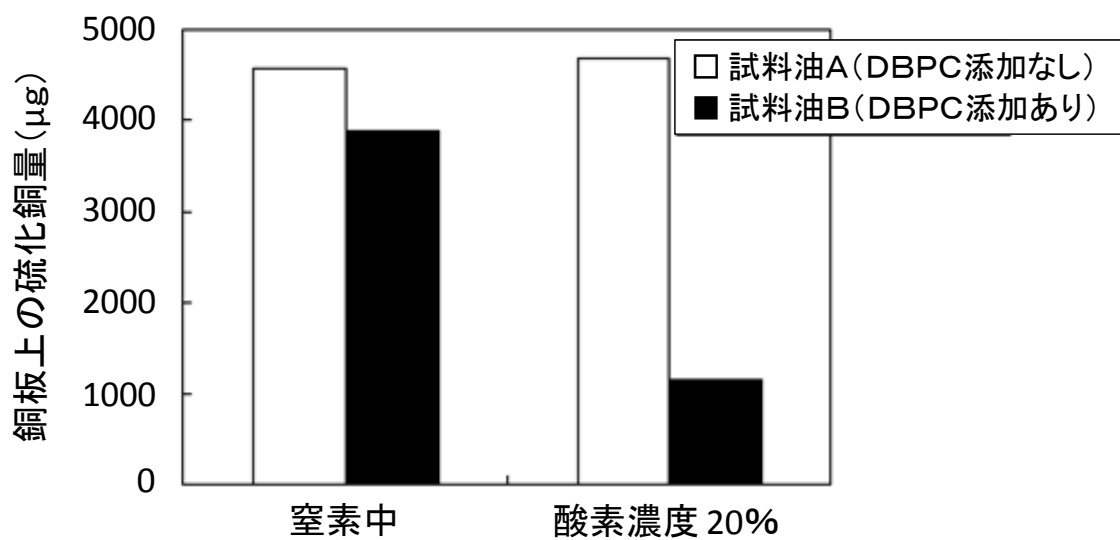


図 2-5 試料油 A と試料油 B での銅板上の硫化銅析出量に対する酸素の影響

2.4 絶縁紙上への硫化銅析出メカニズムの提案

図 2-6 に窒素雰囲気中で DBPC 未添加の絶縁油を加熱した場合の硫化銅析出メカニズムを示す。硫化銅の原因物質である DBDS は銅板表面で銅と反応し、Cu-DBDS 錯体を形成する (A)。この錯体はラジカル的に分解してベンジルラジカルとベンジルスルフェニルラジカルを生成することで硫化銅中間体となる (B)。硫化銅中間体は非常に不安定な状態であり、即座に硫化銅へと変化する (C)。一方、錯体は金属と有機物との化合物なので、金属に比べて絶縁油への溶解度が高い。このため、錯体の一部は絶縁油に溶解し、溶解した錯体は絶縁紙に吸着するものと考えられる (D)。絶縁紙に吸着をした錯体は、銅板上と同様に絶縁紙上でラジカル的に分解し (E)、硫化銅に変化する (F)。

図 2-7 に窒素雰囲気中で DBPC を添加した絶縁油を加熱した場合の硫化銅析出メカニズムを示す。2.1 で述べたように、DBPC は酸素によってラジカル化した炭化水素によって DBPC ラジカルを生成するため、酸素非存在下では機能しない。このため、窒素中では DBPC 未添加の油とほぼ同等の硫化銅析出メカニズムとなると考えられる。

図 2-8 に空気雰囲気中で DBPC を添加した絶縁油を加熱した場合の硫化銅析出メカニズムを示す。錯体が分解しベンジルラジカルを放出した瞬間に、硫黄元素の近傍に他のラジカルがあれば硫化銅にならずに錯体に戻る。DBPC は絶縁油の酸化によって生成したラジカルと反応し、DBPC ラジカルとなる (G)。DBPC ラジカルは安定ラジカルであるためラジカル寿命が長く、且つ、添加剤であるために存在量が多いことから、硫黄元素近傍にいる確率も高いものと考えられる。このため、Cu-DBDS 錯体はラジカル的に分解をした後 (B)、DBPC ラジカルと反応し (H)、Cu-DBPC ラジカルとなる (I)。この錯体もやはり油への溶解性が高く、絶縁紙へと一部が移動する (J)。その後、Cu-DBPC ラジカルはラジカル的に分解し、最終的に硫化銅中間体を経て (K) 硫化銅へと分解する (L)。

このように、酸素存在下で DBPC が添加されていると Cu-DBPC ラジカルが生成されて錯体が存在する時間が長くなる。その結果、絶縁紙へと移行できる錯体が増加するため、絶縁紙上の硫化銅量が増加すると考えられる。

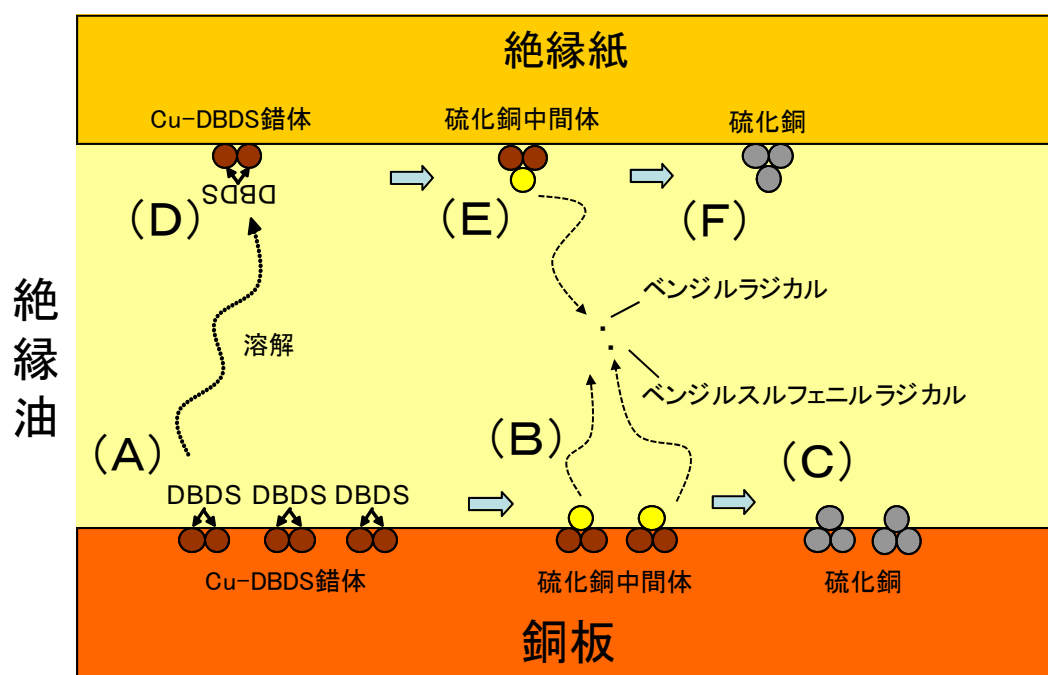


図 2-6 窒素雰囲気中で DBPC 未添加の絶縁油を加熱した場合の硫化銅析出メカニズム

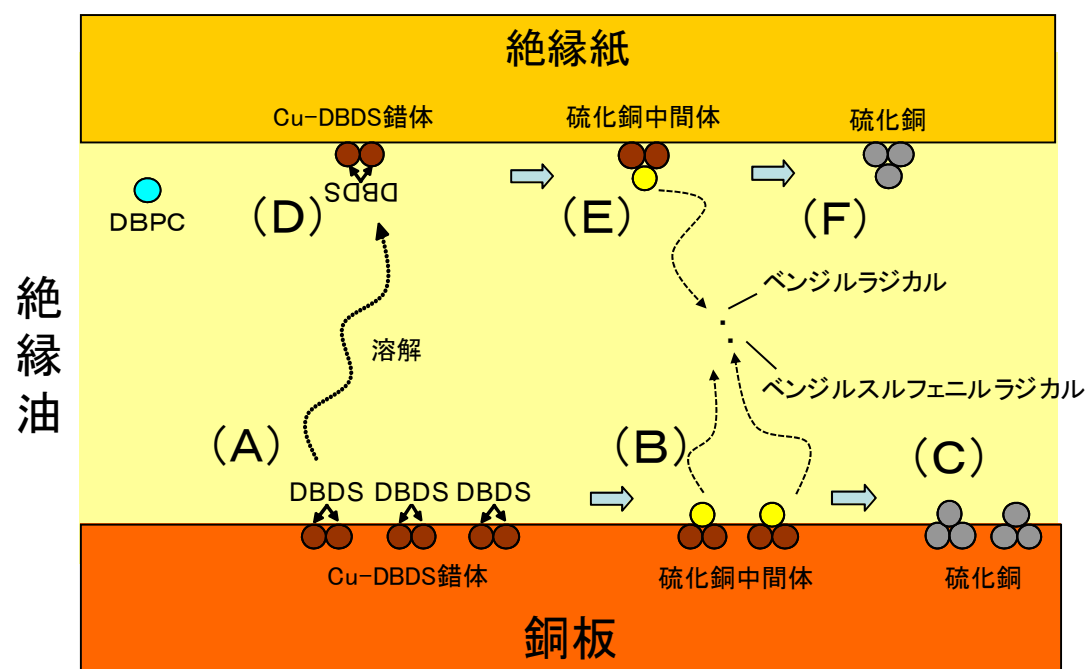


図 2-7 窒素雰囲気中で DBPC を添加した絶縁油を加熱した場合の硫化銅析出メカニズム

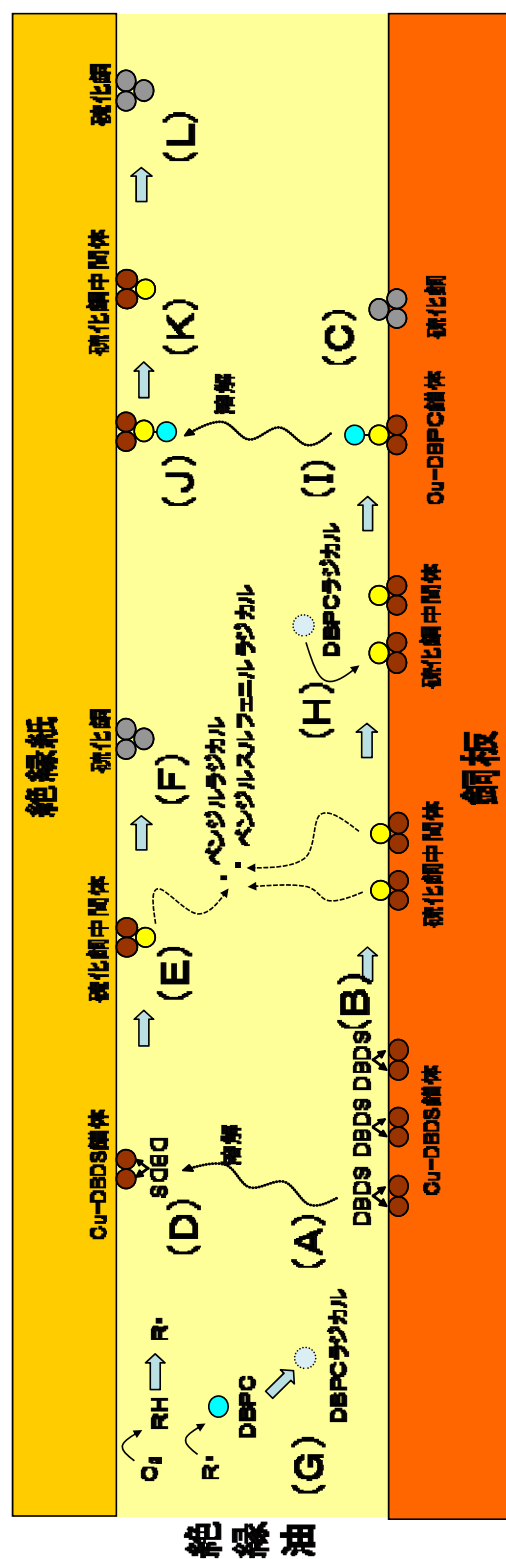


図2-8 空気雰囲気下でDBPCを添加した絶縁油を加熱した場合の硫化銅析出メカニズム

2.5 まとめ

以上述べたように、銅板上で生成した銅錯体が油に溶解して絶縁紙へと移動し、絶縁紙上で分解することで生成されることが考えられる。絶縁紙への移動量は DBPC の添加および酸素の影響によって促進されることが分かった。このことから、実器における硫化腐食性を診断する上で絶縁油中への DBPC の添加および酸素の流通量が多い開放型変圧器であるかどうかを加味する必要がある。

第3章

硫化銅副生成物を用いた既設器の異常診断技術の開発

第3章では、銅-硫黄錯体が硫化銅へ分解する際に放出するラジカルによって生成される化合物を硫化銅副生成物として検出することで、既設器において硫化銅生成の有無を診断する手法を検討した結果を記述する。

3.1 目的

変圧器を解体してコイル及び絶縁紙を観察することで簡単に硫化腐食性を判断することは可能である。しかしながら、機器を解体して停止することはコスト面や電力供給へ多大な影響を与える。そのため、変圧器の異常診断には外部診断を適用することが一般的である。1.1.3 に詳しく述べたが、代表的な外部診断手法として油中ガス分析が挙げられる。油中ガス分析は、機器解体することなく絶縁油を採油して分析することで放電や過熱異常を診断できる。しかしながら、この方法をもってしても機器の硫化腐食性を診断することは出来ない。

IEC62535 は、絶縁油に紙巻銅板を浸漬させて 150℃で 72 時間加熱する硫化腐食性試験方法である。この試験方法は、加熱後の銅板および絶縁紙の外観を観察することで、絶縁油に DBDS が含有しているかどうかを簡易的に診断できる。しかしながら、1.4.2 に記載したように、DBDS はコイル銅と反応して消費されるため既設器では枯渇している場合がある。この場合、既設器から採取した絶縁油の硫化腐食性は診断することができなくなる。

1.3.2 で述べた硫化銅生成反応では、絶縁油中の DBDS とコイル銅が反応して Cu-DBDS 錯体が生成する。この錯体はラジカル的に分解し、ベンジルラジカルとベンジルスルフェニルラジカルを放出して硫化銅へ変化する。このラジカルが反応し、ビベンジル（以下、BiBz）とジベンジルスルフィド（以下、DBS）の硫化銅副生成物が生成されると言われている。既設器から絶縁油を採油してこれらの硫化銅副生成物を検出すれば、DBDS が枯渇した後も絶縁油中に DBDS が添加されていたかどうかを診断することができる。

しかしながら、この反応は酸素および DBPC の影響を反映していない。第 3 章で述べたように、酸素と DBPC はラジカル反応に影響を与える因子であるため、硫化銅副生成物へも影響を与えられとされる。

第 4 章では、既設器の外部診断技術において硫化銅副生成物の生成反応に対する酸素と DBPC の影響を反映させたことを記述する。

3.2 酸素と DBPC の影響を反映した硫化銅副生成物の推定反応

図 3-1 に酸素と DBPC の影響を反映させた硫化銅副生成物の推定反応を表す。酸素と DBPC の影響によらず DBDS とコイル銅は反応し、Cu-DBDS 錯体が生成する。この錯体は、ラジカル的に分解し、ベンジルラジカルとベンジルスルフェニルラジカル、そして、硫化銅が生成する。これらのラジカルは不安定なため、直ちに化学反応により安定な化合物に変化する。その結果、ベンジルラジカル同士が反応すれば BiBz に、ベンジルスルフェニルラジカル同士が反応すれば DBDS に、ベンジルラジカルとベンジルスルフェニルラジカルが反応すれば DBS が生成すると言われている。ここに酸素の影響が加わると、硫化銅副生成物の生成反応は既報のものと異なってくると考えられる。まず、ベンジルラジカルはベンジルペルオキシラジカルになるものと考えられる。その後は通常の酸化過程を経て様々な副生成物が生成するものと考えられる。この過程での硫化銅副生成物にはベンジルアルコール、ベンズアルデヒド、安息香酸の生成が予想される。次に DBPC が添加している絶縁油では、ベンジルラジカルと DBPC ラジカルとの反応した副生成物が生成されと予想される。

3.3 実験

3.2 で説明した硫化銅副生成物が実際に生成されているかどうかを検証するため、以下の実験を行った。

3.3.1 加熱試験方法

本実験に用いた試料油の加熱条件を表 3-1 に記す。ベースオイルには、DBDS と DBPC が未添加の市販の絶縁油を用いた。この絶縁油の DBDS 濃度が 120ppm になるように調整し、DBPC を添加しない試料油 A、B と DBPC 濃度が 0.4% になるように調整した試料油 C、D を準備した。バイアル瓶に 15mL の試料油を封入し、縦 30mm、横 7.5mm、厚み 1.5mm の大きさの銅板に絶縁紙を 1 枚巻いた紙巻銅板を試料油に浸漬させた。加熱雰囲気は 2 種類である。1 つ目は絶縁油面上に窒素ガスを封入し、バイアル瓶の口をシリコンゴム栓により封止したサンプルである（以下、N₂加熱と表記）。これにより、絶縁油はシリコンゴムを通過する空気と接触することとなり、コンサベータ方式の実器と類似した空気との接触となる。試料油 A と C はこの条件で加熱した。2 つ目はシリコンゴム栓をステンレス管（内径 0.9mm）で貫通させ、この管を介して外気と絶縁油を接触させたサンプルである（以下、Air 加熱と記載）。ステンレス管を用いた場合は概ね 4 時間で 1 回の割合でバイアル瓶内の空気が入れ替わる。試料油 B と D はこの条件で加熱した。

表 3-1 本実験に用いた試料油の加熱条件

試料油	添加剤		加熱雰囲気
	DBDS	DBPC	
試料油 A	120ppm	0%	N ₂ 加熱
試料油 B			Air 加熱
試料油 C		0.4%	N ₂ 加熱
試料油 D			Air 加熱

3.3.2 硫化銅副生成物の分析方法

今回、分析の対象とした化合物は下記の通りである。()内は本論文で用いた略称である。固相抽出法と液液抽出法を用いて、これらの化合物を絶縁油中から抽出して、ガスクロマトグラフ質量分析法によって定量した。

ベンズアルデヒド (ϕ -CHO)、ベンジルアルコール (BzOH)、安息香酸 (ϕ -COOH)、ビベンジル (BiBz)、ジベンジルスルフィド (DBS)、ジベンジルジスルフィド (DBDS)、DBPC-benzyl 化合物 (m/z 310 の化合物)

(1) 固相抽出法

BzOH、BiBz、DBS、 m/z 310 の化合物はアルミナを用いた固相抽出で前処理し、分析した。図 3-2 に固相抽出法の手順を示す。250℃で 3 時間加熱処理した活性化済みのアルミナ (約 100mg) を 1mL リザーバーに充填し、直ぐに 1mL のヘキサンにて洗浄した。ヘキサンを約 0.1mL 残したところでコックを閉めて、その状態で 30 分程度静置した。その後、試料油を約 0.5mL 採取して秤量して 0.5mL ヘキサンで希釈した後にアルミナに通液する。0.5mL のヘキサンでアルミナを 5 回洗浄し、さらに 1mL のヘキサンで 2 回洗浄した。リザーバー内のヘキサンを除去後、1mL のベンゼン/エタノール溶液 (ベンゼン/エタノール=2vol/1vol) を通液し、このベンゼン/エタノール溶液を GC/MS で分析した。

(2) 液液抽出法

ϕ -CHO、 ϕ -COOH はガスクロマトグラフでは分析感度が低下するため、これらの化合物をメチルエステル化処理して分析した。以下に液液抽出法の具体的な手順を示す。加熱後の試料油を 0.5mL 採取して秤量する。この試料油をヘキサン 0.5mL で希釈し、次いでメタノール 1mL を加える。なお、ここで用いるメタノールは予めヘキサンで飽和させたものを用いる。下層のメタノール 0.5mL を採取し、0.1mL の三フッ化ホウ素/メタノール錯体と混合させる。この溶液を 60℃で 30 分間加熱し、 ϕ -CHO と ϕ -COOH をメチルエステル化する。室温まで冷却後、ヘキサンを加えて振盪する。ヘキサン層 0.2mL を採取し、この溶液を GC/MS で分析した。

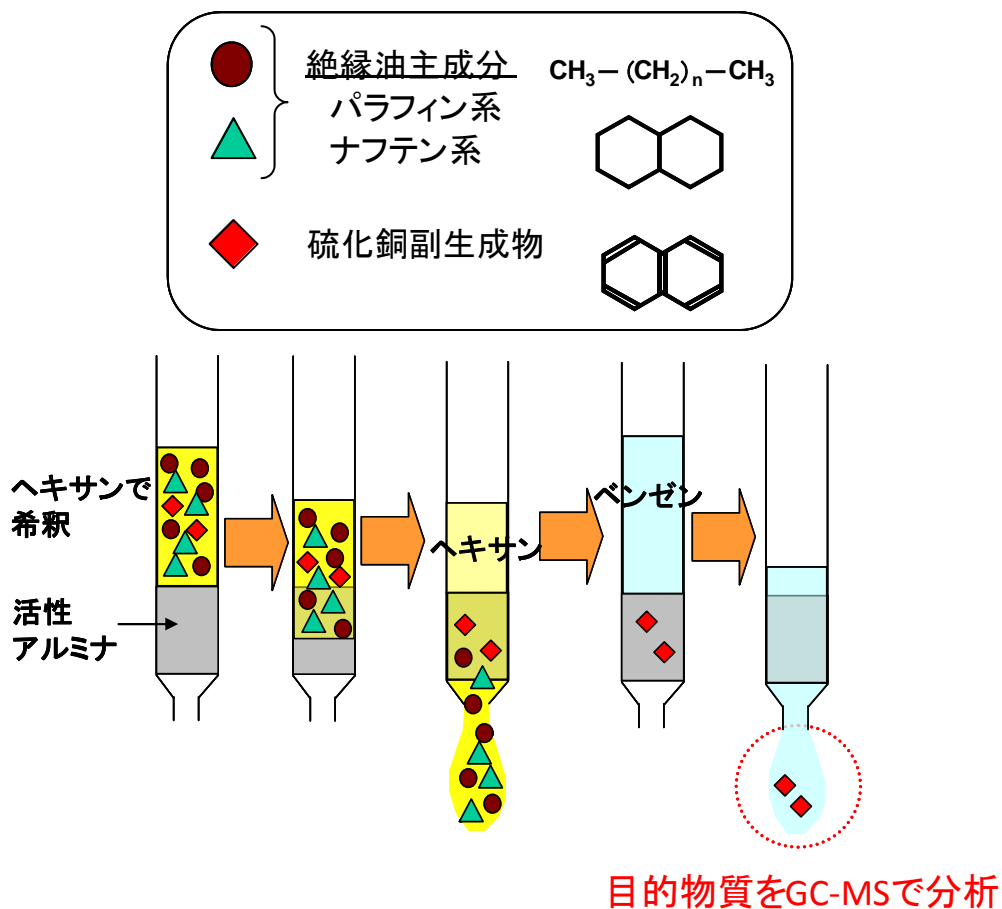


図 3-2 固相抽出法の手順

(3) ガスクロマトグラフ質量分析法による硫化銅副生成物の定量方法

固相抽出および液液抽出により得られた溶液はガスクロマトグラフ質量分析計により分析した。分析装置は JEOL 社製の JMS-K9 である。分析カラムは、Agilent 社製の HP-5（内径 $250\ \mu\text{m}$ ID×長さ 30m）と HP-INNOWAX（内径 $320\ \mu\text{m}$ ID×長さ 30m）である。極性の高い BzOH は HP-5 では検出感度が低くなるため、BzOH の分析に適する HP-INNOWAX を使用した。ガスクロマトグラフの分析条件を以下に記す。

○HP-5 使用時

注入方法-スプリット法、スプリット比-10 : 1、注入口温度-200℃、
移動相流量-1cc/分 (Constant Flow)
カラム温度-初期温度 100℃ (5 分保持) →5℃/分→300℃ (15 分保持)

○HP-INNOWAX 使用時

注入方法-スプリット法、スプリット比-10 : 1、注入口温度-200℃、
移動相流量-1cc/分 (Constant Flow)
カラム温度-初期温度 100℃ (5 分保持) →5℃/分→250℃ (15 分保持)

質量分析装置は、SIM (Selected Ion Monitoring) 法で検出した。モニタリングイオンを表 3-2 に記す。

表 3-2 ガスクロマトグラフ分析条件

抽出方法	化合物名	モニタリングイオン
固相抽出	DBDS	m/z 91, 181, 246
	BiBz	m/z 91, 182
	DBS	m/z 91, 123, 214
	BzOH	m/z 79, 107, 108
	Phi-CHO	m/z 77, 105, 106
	m/z 310 の化合物	m/z 219, 310
液液抽出	Phi-COOH	m/z 77, 105, 136

3.3.3 銅板および絶縁紙上での硫化銅生成量の測定

本章における銅板および絶縁紙上での硫化銅生成量の測定は、第 2 章の 2.2.3 で述べた試料燃焼-イオンクロマトグラフィーを用いて測定した。

3.4 結果

3.4.1 硫化銅副生成物の確認

図 3-3 に DBPC-benzyl 化合物のマススペクトルを示す。m/z 91 のフラグメントイオンピークはベンジルラジカルと一致する。m/z 219 のフラグメントイオンピークは DBPC ラジカルと一致する。さらに、ピーク (4) の分子量を表す m/z 310 のマススペクトルは m/z 91 と m/z 219 のフラグメントイオンピークの合計値である。このことから、ピーク (4) はベンジルラジカルと DBPC ラジカルとの反応生成物と考えられる。DBPC-benzyl 化合物については自身でマススペクトルを解析して同定したが、その他の硫化銅副生成物については GC/MS 付属のライブラリを検索して同定した。図 3-4 に各試料油の固相抽出により得られ溶液のガスクロマトグラムを示す。ピーク (1) にはベンジルアルコールが検出された。さらに、ピーク (2) にビベンジル、ピーク (3) にジベンジルスルフィド、ピーク (4) に DBPC-benzyl 化合物が検出された。図 3-5 に各試料油の液液抽出により得られ溶液のガスクロマトグラムを示す。ピーク (5) にベンズアルデヒドが検出され、ピーク (6) に安息香酸が検出された。

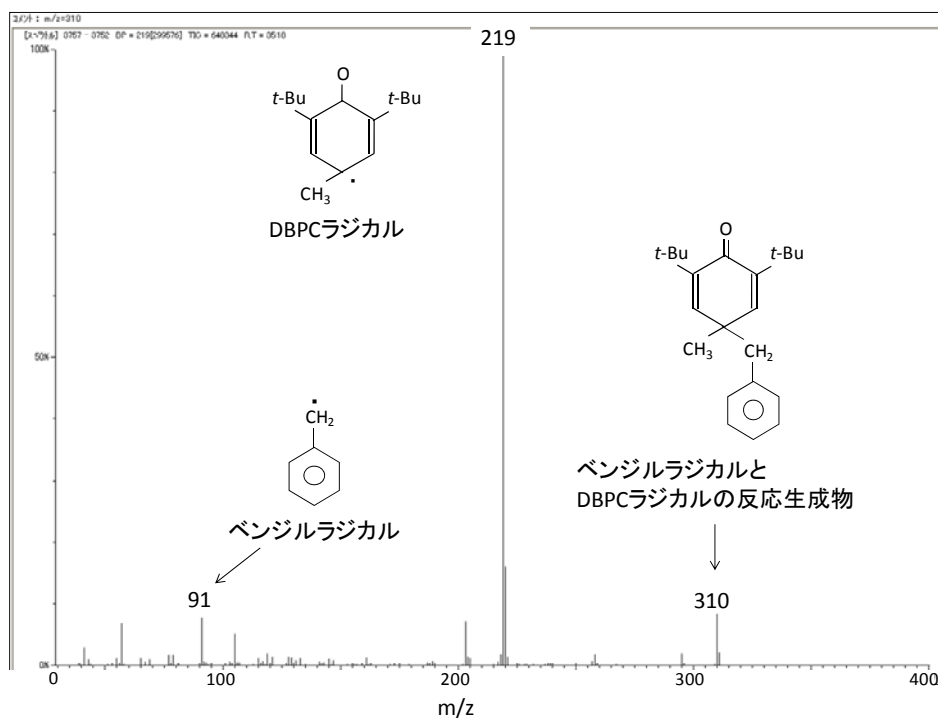


図 3-3 DBPC-benzyl 化合物のマススペクトル

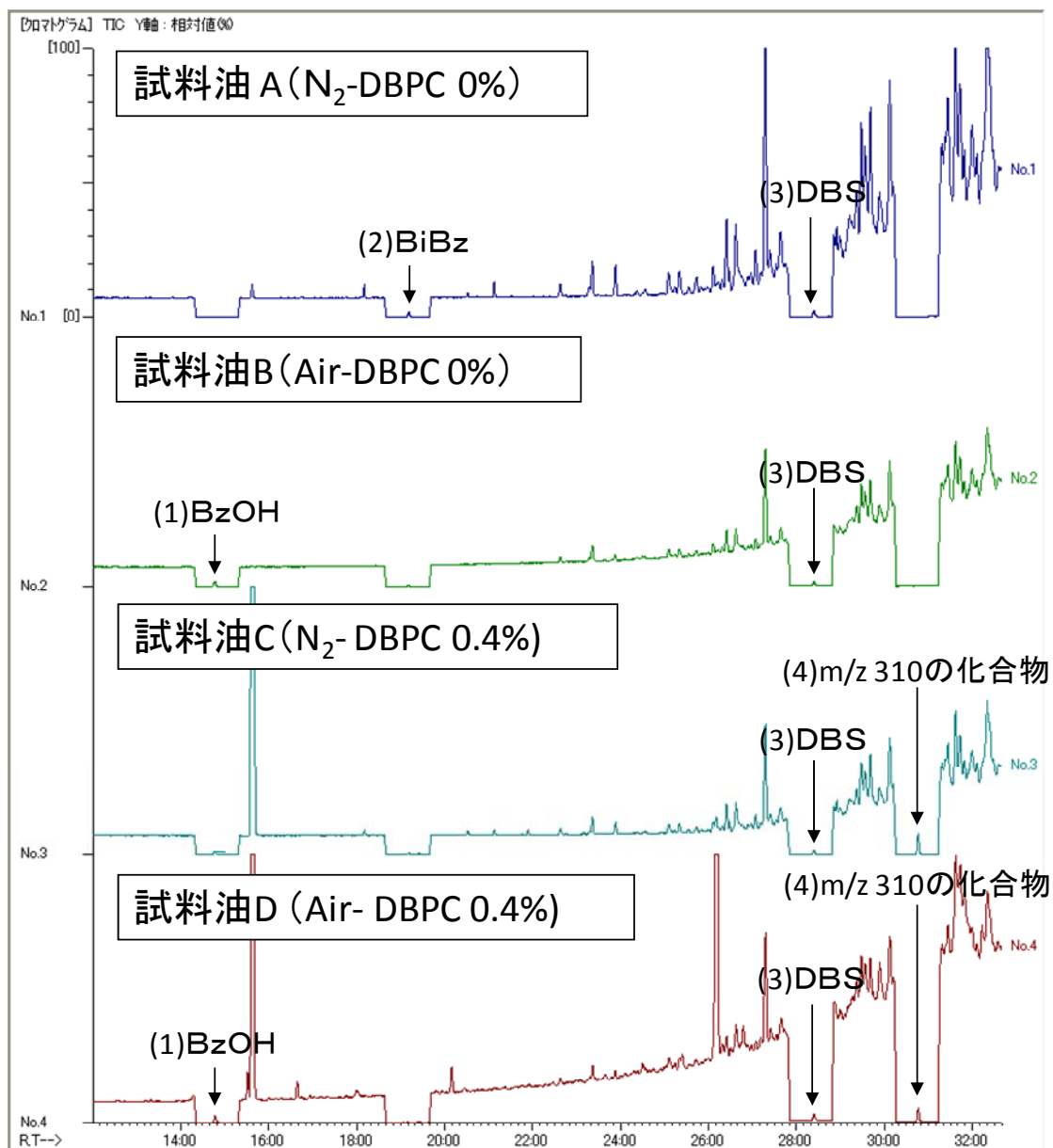


図 3-4 各試料油の固相抽出により得られ溶液のガスクロマトグラム

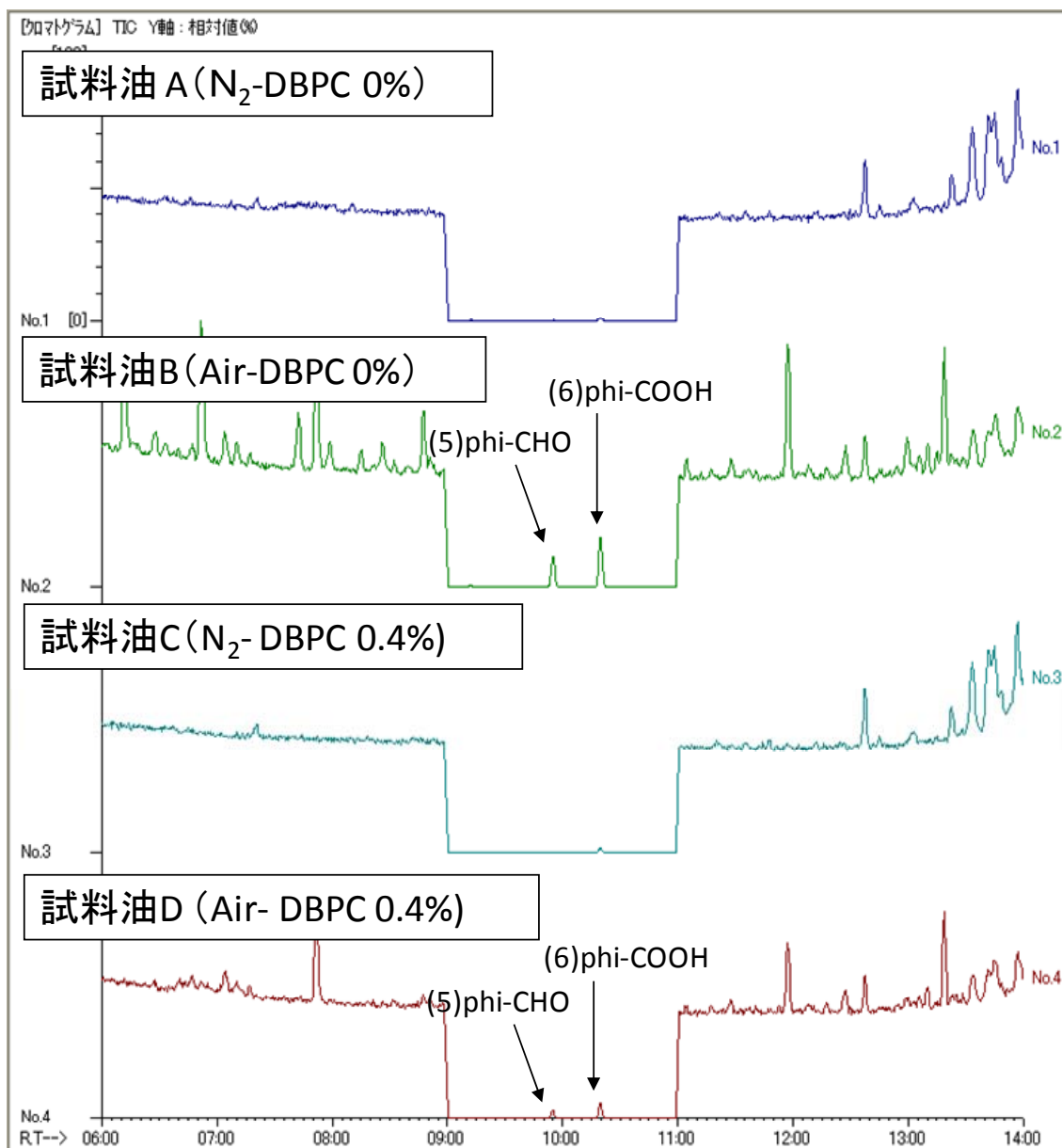


図 3-5 各試料油の液液抽出により得られ溶液のガスクロマトグラム

3.4.2 硫化銅生成量と硫化銅副生成物量の関係

図 3-6 に各試料油での硫化銅生成量とビベンジル生成量の関係を示す。ここでの硫化銅生成量は銅板と絶縁紙上で生成した硫化銅量の合計値で示す。図 3-6 に示すように、窒素中で加熱した試料油 A と C においてビベンジルは生成され、硫化銅生成量と良好な相関関係が得られた。図 3-7 に各試料油での硫化銅生成量とジベンジルスルフィド生成量の関係を示す。図 3-7 に示すように、ジベンジルスルフィドは全ての試料油中で生成が確認された。図 3-8 に各試料油での硫化銅生成量とベンズアルデヒド生成量の関係を示す。図 3-8 に示すように、空気中で加熱した試料油 B と D においてベンズアルデヒドは生成され、硫化銅生成量と良好な相関関係が得られた。図 3-9 に各試料油での硫化銅生成量とベンジルアルコール生成量の関係を示す。図 3-9 に示すように、空気中で加熱した試料油 B と D においてベンジルアルコールは生成され、硫化銅生成量と良好な相関関係が得られた。図 3-10 に各試料油での硫化銅生成量と安息香酸生成量の関係を示す。図 3-10 に示すように、空気中で加熱した試料油 B と D において安息香酸は生成された。安息香酸は硫化銅生成量よりもやや遅れて生成される傾向にあった。通常のアルコールの自動酸化課程によって、ベンジルアルコールはベンズアルデヒドに、ベンズアルデヒドは安息香酸へ変化する。安息香酸はこの酸化課程の後半で生成されるため硫化銅生成からやや遅れて生成されると考えられる。図 3-11 に各試料油での硫化銅生成量と m/z 310 の化合物生成量の関係を示す。図 3-11 に示すように、DBPC を添加した試料油 C と D において m/z 310 の化合物は生成され、硫化銅生成量と良好な相関関係が得られた。

表 3-3 に各加熱条件で生成される硫化銅副生成物をまとめた。このように、先に推定した硫化銅副生成物の通り、硫化銅副生成物が検出された。

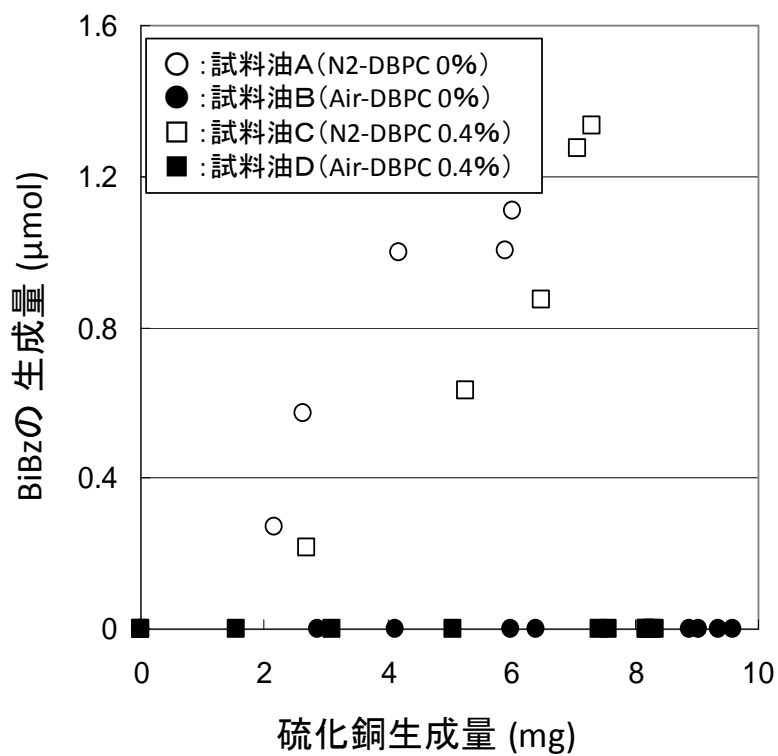


図 3-6 各試料油での硫化銅生成量とビベンジル生成量の関係

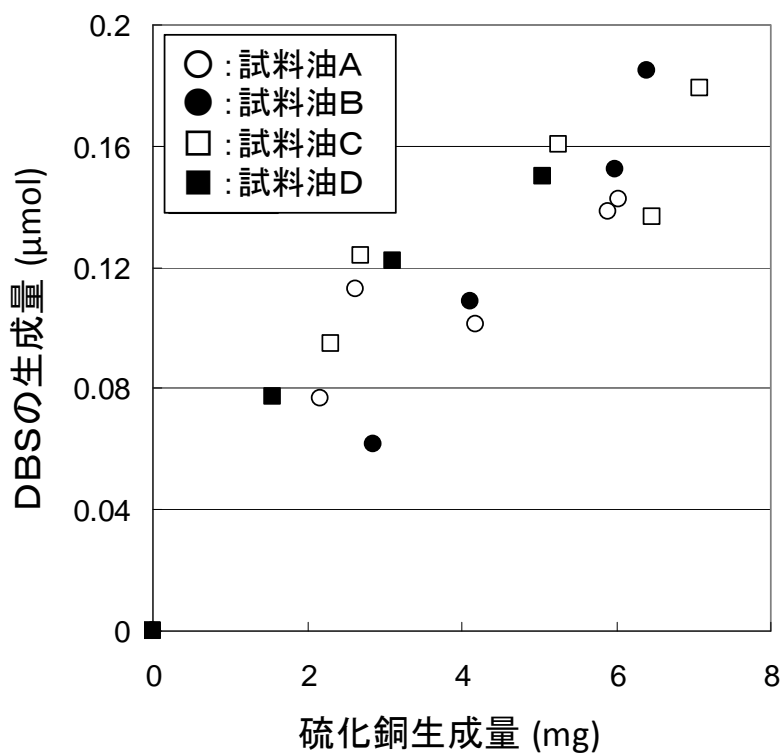


図 3-7 各試料油での硫化銅生成量とジベンジルスルフィド生成量の関係

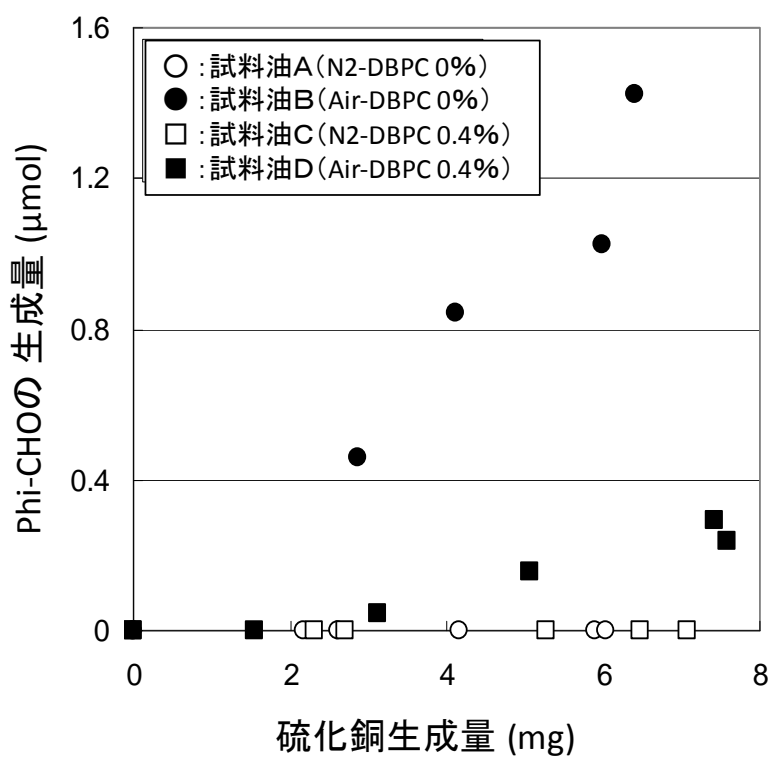


図 3-8 各試料油での硫化銅生成量とベンズアルデヒド生成量の関係

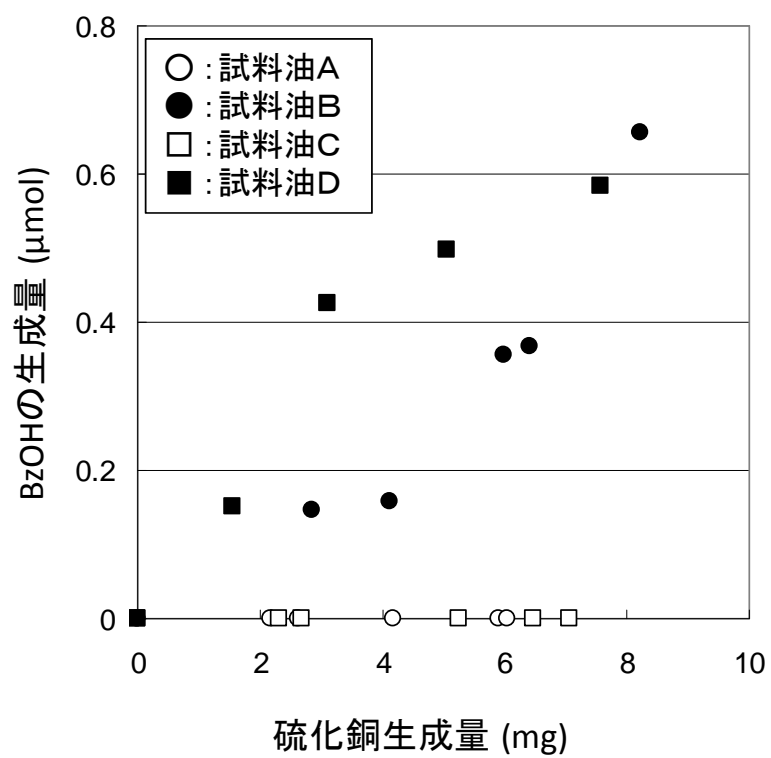


図 3-9 各試料油での硫化銅生成量とベンジルアルコール生成量の関係

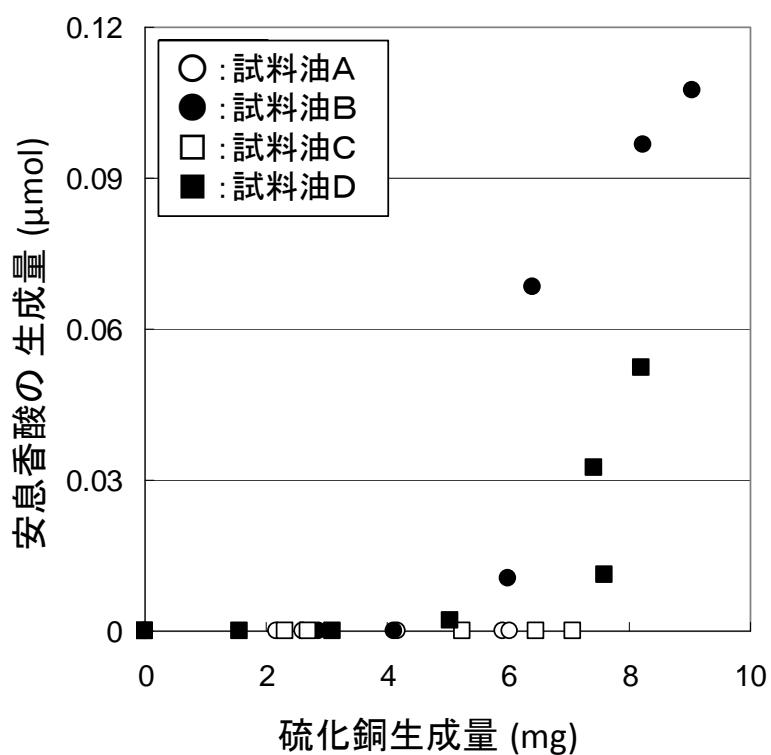


図 3-10 各試料油での硫化銅生成量と安息香酸生成量の関係

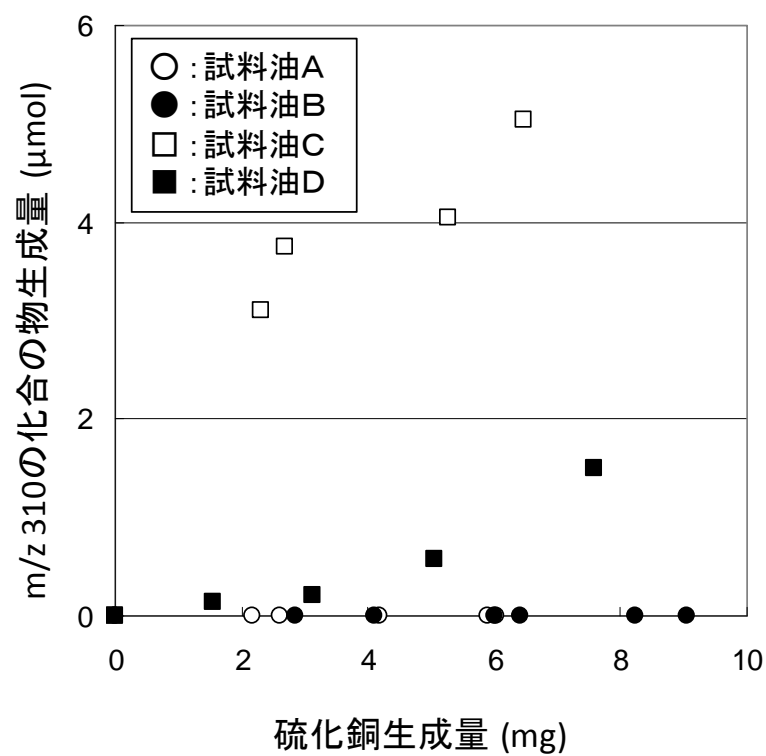


図 3-11 各試料油での硫化銅生成量と m/z 310 の化合物生成量の関係

表 3-3 各加熱条件で生成される硫化銅副生成物

DBPC の添加		0%		0.4%	
加熱雰囲気		N ₂	Air	N ₂	Air
硫化銅 副生成物	BiBz	○	×	○	×
	DBS	○	○	○	○
	BzOH	×	○	×	○
	Phi-CHO	×	○	×	○
	Phi-COOH	×	○	×	○
	m/z310 の化合物	×	×	○	○

3.5 考察

3.5.1 硫化銅副生成物による硫化銅量の計算

表 3-4 に硫化銅副生成物に含まれるベンゼン環の数を示す。1mol の DBDS は 2mol の銅と反応し、1mol の硫化銅が生成する。この時、ベンジルラジカルとベンジルスルフェニルラジカルの 2mol のベンゼン環が放出されるので、硫化銅副生成物に含まれるベンゼン環が 2mol であれば 1mol の硫化銅が生成されたこととなる(式 3.1)。

$$\begin{aligned}
 \text{Cu}_2\text{S (mol)} &= \text{副生成物に含まれるベンゼン環量 (mol)} / 2 \\
 &= n_1 + n_2 + n_3/2 + n_4/2 + n_5/2 + n_6/2 \quad \cdots \cdots (3.1)
 \end{aligned}$$

表 3-4 硫化銅副生成物に含まれるベンゼン環の数

式(1)との対応	硫化銅副生成物	ベンゼン環の数
n1	BiBz	2
n2	DBS	2
n3	BzOH	1
n4	Phi-CHO	1
n5	Phi-COOH	1
n6	m/z310 の化合物	1

3.5.2 硫化銅副生成物の経時変化

図 3-11 に窒素中での硫化銅生成量、DBDS 減少量、そして副生成物量の経時変化を示す。ここでの副生成物量は 5.1 に記載したベンゼン環の数から見積もった値を用いた。図 3-11 に示すように、DBDS は加熱 312 時間で枯渇し、硫化銅と副生成物の生成量は加熱と共に増加した。DBDS の枯渇後、硫化銅生成量は一定となり副生成物生成量は 2.6×10^{-3} の速度で減少した。この副生成物の減少速度から副生成物の枯渇時間を見積もったところ約 885 時間で副生成物は枯渇すると考えられる。

図 3-12 に空気中での硫化銅生成量、DBDS 減少量、そして副生成物生成量の経時変化を示す。図 3-12 に示すように、DBDS は加熱 240 時間で枯渇し、硫化銅生成は DBD の枯渇と共に停止した。副生成物は加熱 168 時間まで増加し、その後 2.1×10^{-3} の速度で減少した。この副生成物の減少速度から副生成物の枯渇時間を見積もったところ約 667 時間で副生成物は枯渇すると考えられる。

これらの結果から硫化銅副生成物は熱および酸化劣化で減少するものと考えられる。しかしながら、硫化銅副生成物の枯渇時間は DBDS の枯渇時間よりも約 2.8 倍長い期間で検出可能であることがわかった。このことから、硫化銅副生成物を検出することで DBDS が枯渇した絶縁油においても DBDS 添加の痕跡が可能であると考えられる。

3.5.3 硫化銅生成量と副生成物生成量の関係

図 3-13 に窒素中における硫化銅生成量と副生成物生成量の関係を示す。DBDS が枯渇する前までは硫化銅生成量と副生成物生成量は比例関係にあり、この期間は硫化銅生成量を見積もることが可能と考えられる。しかしながら、硫化銅副生成物は熱および酸化によって劣化するため DBDS 枯渇後は硫化銅生成量を見積もることができなかった。

図 3-14 に空気中における硫化銅生成量と副生成物生成量の関係を示す。空気中でも窒素中と同様に DBDS が枯渇する前までは硫化銅生成量と副生成物生成量は比例関係にあったが、DBDS 枯渇後は硫化銅生成量と硫化銅副生成物の間に良好な比例関係は得られなかった。

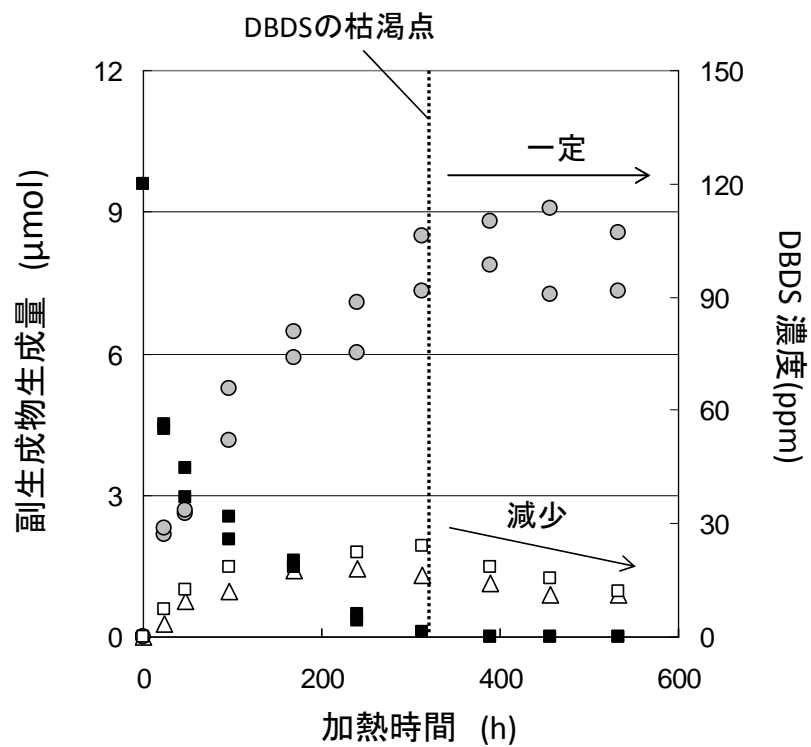


図 3-11 窒素中での硫化銅生成量、DBDS 濃度、そして副生成物量の経時変化

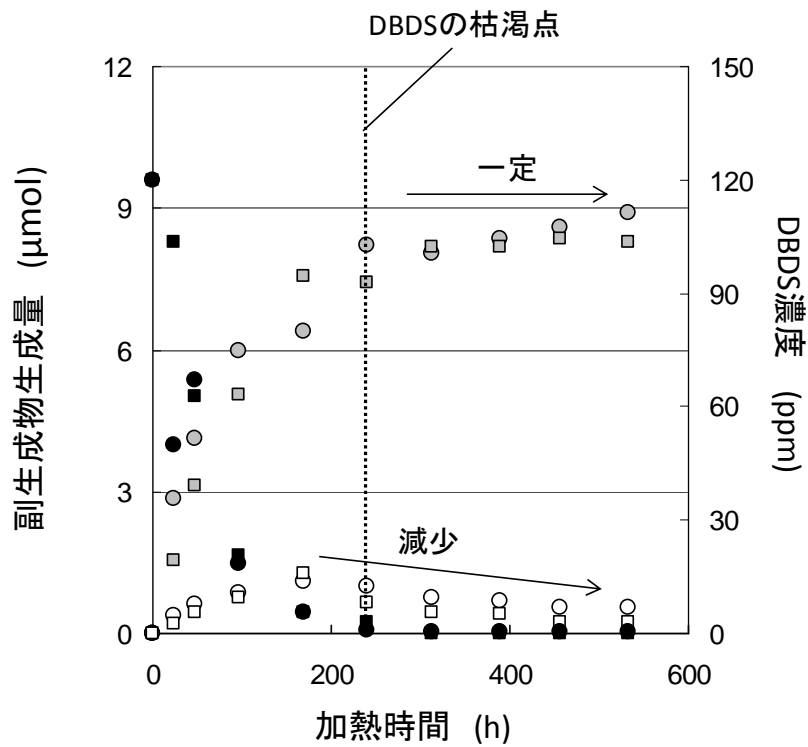


図 3-12 空気中での硫化銅生成量、DBDS 減少量、そして副生成物生成量の経時変化

3.5 まとめ

以上述べたように、酸素および DBPC の影響を反映した硫化銅副生成物を明確にすることができた。これらの硫化銅副生成物は DBDS が枯渇しても約 2.8 倍の期間で絶縁油からの検出が可能であるため、既設器から絶縁油を採油して副生成物を検出することで DBDS が枯渇した場合であっても DBDS 添加の痕跡が判断できる。しかしながら、副生成物は熱および酸化によって劣化するため変圧器内の硫化銅生成量を正確に見積もることはできないという課題がある。

第4章

硫化腐食抑制対策の検討

第4章では、硫化腐食の抑制対策について記述する。変圧器の硫化腐食対策には絶縁油の交換や硫化銅抑制剤の添加が挙げられるが、本論文では硫化銅抑制剤の1, 2, 3-ベンゾトリアゾールと Irgamet39 の抑制効果について述べる。

4.1 目的

第2章で絶縁紙上での硫化銅生成メカニズムについて明らかにし、第3章で既設器の外部診断技術を可能とした。既設器の外部診断で硫化腐食の危険性を検知した場合には、機器の故障を未然に防ぐための処置を取らなければならない。1.3.4で述べたように、硫化銅抑制剤であるBTAやIrgamet39の添加が適切な処置として挙げられる。これらの硫化銅抑制剤を実器へ適用するためには、抑制効果とその持続性を検証する必要がある。第4章では、硫化銅抑制剤の効果に対する酸素の影響を検証し、実器における抑制対策の運用について考察する。

4.2 実験方法

4.2.1 試料油の調整と加熱方法

市販の絶縁油に30ppmのBTA（分子量：119.13）、もしくは100ppmのIrgamet39（分子量：386.62）を添加した絶縁油を用いた。なお、Irgamet39はBTAに比べて分子量が約3倍大きく、100ppmのIrgamet39と30ppmのBTAは、分子数（モル数）としてほぼ等価である。図4-1に加熱雰囲気制御図を示す。これらの絶縁油の20mLをビーカーに入れ、密閉容器内に設置して加熱した。加熱温度は90、105、135、150℃であり、加熱時間は24、48、96時間である。硫化銅抑制剤の分解に対する酸素の影響を調べるため、密閉容器内に窒素ガスを流したものと模擬空気（窒素濃度：80%、酸素濃度：20%）を流したものをそれぞれ加熱した。

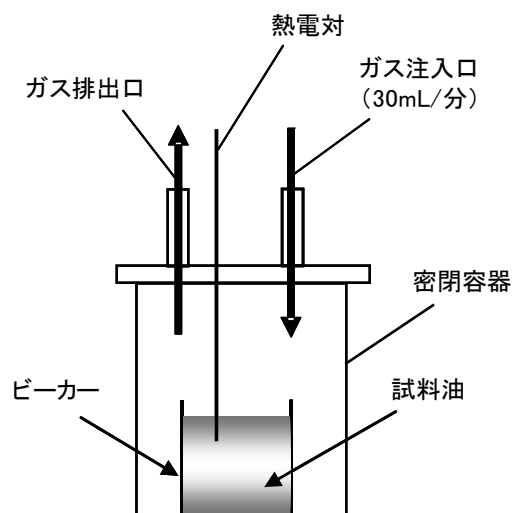


図 4-1 加熱雰囲気制御図

4.2.2 試料油中の硫化銅抑制剤の定量

加熱後、1mL の試料油をヘキサンで 2mL に希釈し、2mL のメタノールと混合して攪拌した。この操作により硫化銅抑制剤はメタノールに抽出される。メタノール中の硫化銅抑制剤の濃度は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC:High Performance Liquid Chromatography）を用いて定量した。HPLC は、JASCO 社の BORWIN を使用した。カラムは ODS (octadecylsilyl) カラムを使用し、カラム温度は 40℃で測定した。移動相はメタノール：水＝70：30 で行い、検出波長は 274nm で測定した。

4.2.3 劣化した硫化銅抑制剤を用いた抑制効果の検証方法

表 4-1 および表 4-2 に劣化した硫化銅抑制剤を用いた抑制効果を評価するための加熱条件を示す。4.2.1 と同様に調整した試料油を窒素および空气中でそれぞれ 150℃、96 時間加熱した。個の加熱によって、試料油中の硫化銅抑制剤は完全に枯渇する。硫化銅抑制剤が枯渇後、絶縁油に DBDS を 100ppm 添加し、銅板と一緒に 165℃で 12 時間加熱した。また、比較試料として、劣化していない硫化銅抑制剤を添加した試料油に DBDS を添加した試料油と硫化銅抑制剤が未添加の試料油に DBDS を添加した試料油も同時に加熱した。硫化腐食の抑制効果については、加熱後の銅板の外観観察によって評価した。

表 4-1 硫化銅抑制効果の評価方法（比較試料）

試料油の調整と加熱条件		試料油 1	試料油 2
硫化銅抑制剤の劣化処理	加熱方法	硫化銅抑制剤未添加	劣化未処理
	雰囲気		
硫化銅生成試験	加熱条件	165℃×12 h	
	添加剤	DBDS（100ppm）	

表 4-2 硫化銅抑制効果の評価方法（劣化した硫化銅抑制剤の評価）

試料油の調整と加熱条件		試料油 3	試料油 4
硫化銅抑制剤の 劣化処理	加熱方法	硫化銅抑制剤を添加した試料油を 150℃×96 h で加熱	
	雰囲気	空気	窒素
硫化銅生成試験	加熱条件	165℃×12 h	
	添加剤	DBDS（100ppm）	

4.3 実験結果

4.3.1 硫化銅抑制剤の劣化

図 4-2 から図 4-9 に 90℃から 150℃で加熱した場合の加熱時間と硫化銅抑制剤濃度の関係を示す。密閉容器内にチャンバー内に窒素ガスを流して加熱したものを窒素雰囲気と模擬空気を流したものを空気雰囲気と表記する。BTA と Irgamet39 の濃度は、いずれの温度においても窒素雰囲気での加熱により減少したことから、BTA と Irgamet39 の硫化銅抑制剤は熱により分解すると考えられる。さらに、これらの硫化銅抑制剤の減少量は、いずれの加熱温度においても酸素の存在により加速された。この結果から、硫化銅抑制剤は酸化劣化によって減少すると考えられる。また、図 4-10 と図 4-11 に窒素および空気雰囲気における硫化銅抑制剤の減少速度を示す。図 4-10 と図 4-11 に示すように、BTA と Irgamet39 の減少速度を比較したところ、空気および窒素雰囲気の両方で減少速度は同程度であった。

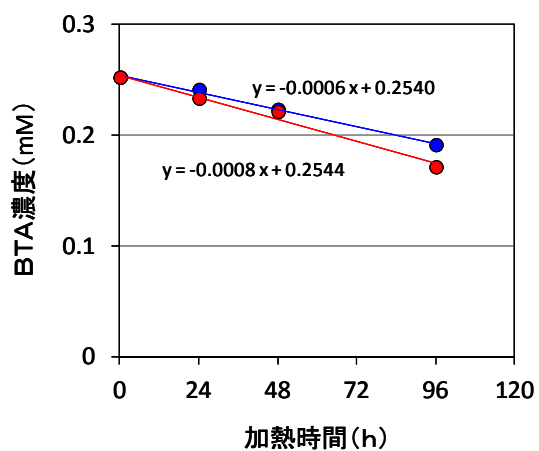


図 4-2 90℃加熱での BTA 濃度

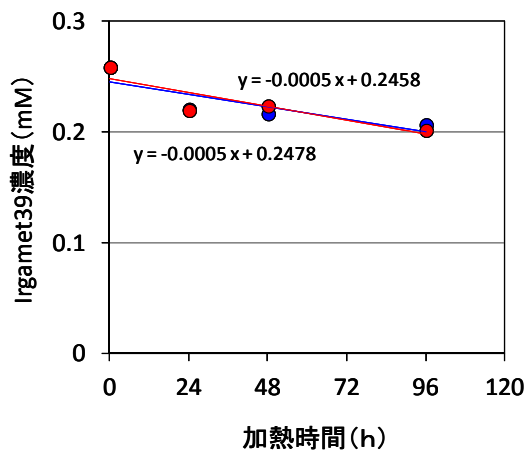


図 4-3 90℃加熱での Irgamet39 濃度

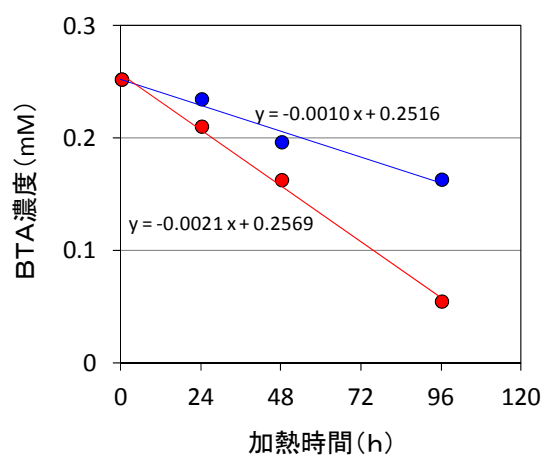


図 4-4 105℃加熱での BTA 濃度

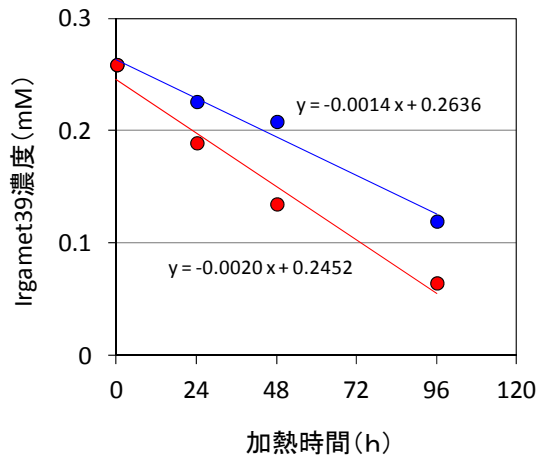


図 4-5 105℃加熱での Irgamet39 濃度

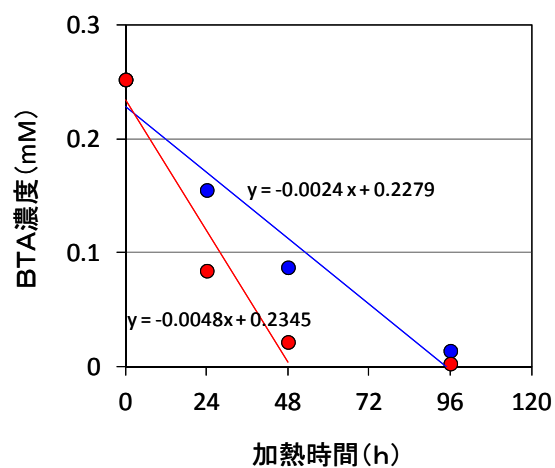


図 4-6 135℃加熱での BTA 濃度

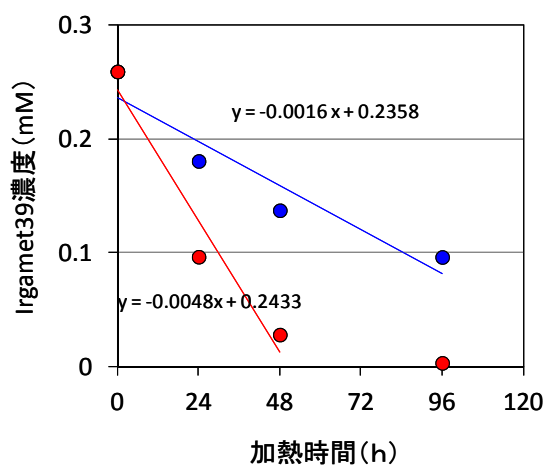


図 4-7 135℃加熱での Irgamet39 濃度

(●：窒素雰囲気、●：空気雰囲気)

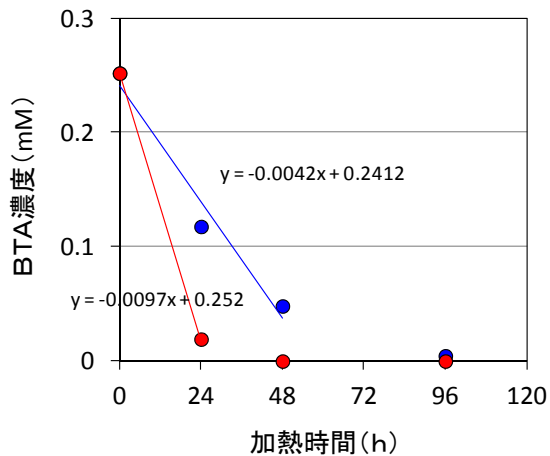


図 4-8 150°C加熱での BTA 濃度

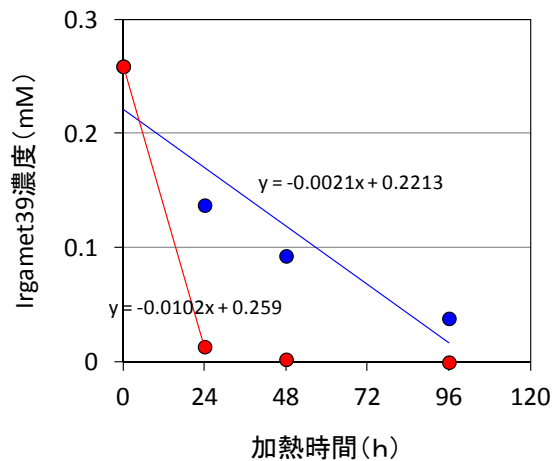


図 4-9 150°C加熱での Irgamet39 濃度

(●：窒素雰囲気、●：空気雰囲気)

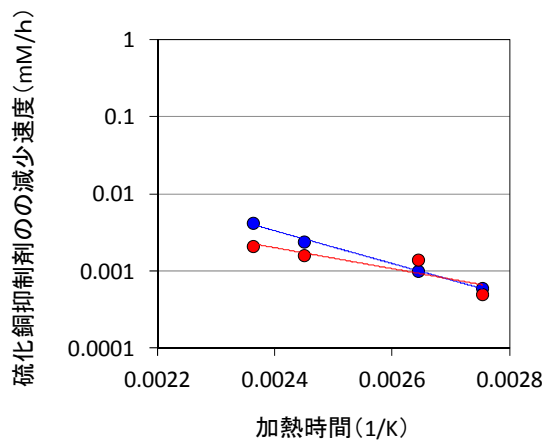


図 4-10 窒素雰囲気における

硫化銅抑制剤の減少速度

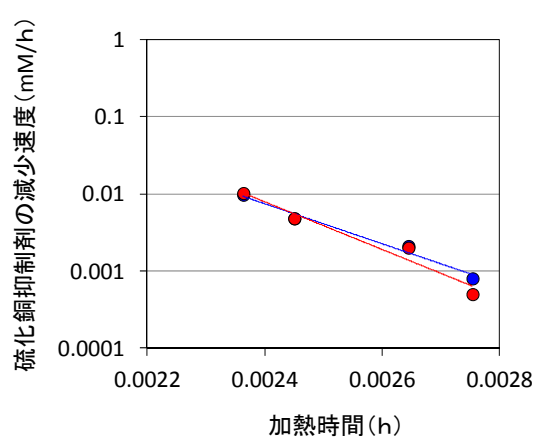


図 4-11 空気雰囲気における

硫化銅抑制剤の減少速度









(●：BTA、●：Irgamet39)

4.3.2 劣化した硫化銅抑制剤の抑制効果

表 4-3 に DBDS を添加した絶縁油中で加熱した銅板の外観を示す。試験条件は表 4-1 と表 4-2 に示した条件である。硫化銅抑制剤が未添加の試料油（試料油 1）を用いて加熱した銅板は黒色に変色して硫化銅生成が確認された。これに対して、硫化銅抑制剤を添加した試料油（試料油 2）を用いて加熱した銅板では、変色せず硫化銅は生成しなかった。この結果から、絶縁油に硫化銅抑制剤を添加することで硫化銅の抑制が可能であることが分かる。一方、窒素雰囲気中で硫化銅抑制剤が枯渇するまで劣化させた試料油

(試料油 3) と空気雰囲気中で硫化銅抑制剤が枯渇するまで劣化させた試料油 (試料油 4) の条件では、銅板の変色が観察された。これらの結果から、硫化銅抑制剤は熱および酸化劣化によって硫化銅抑制効果を失うことが分かった。

表 4-3 劣化したパッシベーターの硫化銅抑制効果

硫化銅抑制剤の種類	試料油 1	試料油 2	試料油 3	試料油 4
BTA				
Irgamet39				

4.4 まとめ

硫化銅抑制剤は熱および酸素の影響で劣化し、その効果を失うことが分かった。また、酸素の影響で劣化が加速されるため、酸素の影響の少ない密閉型変圧器の方が開放型変圧器よりも効果の持続性が高いと考えられる。しかしながら、熱によって硫化銅抑制剤は分解するため、密閉型変圧器においても抑制剤を添加すれば硫化銅生成のリスクが無くなるわけではない。

加藤らは、硫化銅抑制剤の添加方法について検討しており、絶縁油中の硫化銅抑制剤の濃度が減少しても、抑制剤を再添加することで抑制効果が持続することを報告している [35]。このことから、油中の硫化銅抑制剤の濃度を管理して、抑制剤が消失する前に再添加することが機器のメンテナンスに必要となることが分かる。

第5章

総括

第5章には、本論文の総括を記述する。工学的意義の観点から、前述した絶縁紙上での硫化銅生成メカニズム、硫化銅副生成物を用いた既設器の異常診断技術、検討した硫化腐食抑制対策を考慮して変圧器のメンテナンスフローを作成した。

5.1 IEC62535 腐食試験後の変圧器のメンテナンスフロー

図4-15にIEC62535試験で非腐食性を示した絶縁油における変圧器のメンテナンスフローを示す。非腐食性を示した場合、まず絶縁油中からDBDSが検出されるかどうかを調べる。DBDSが検出されない絶縁油には、元々DBDSが未添加の絶縁油、もしくは、DBDSが枯渇した絶縁油の2通りの可能性が考えられる。これらを判別するために、絶縁油から硫化銅副生成物を検出する必要がある。副生成物が検出されない絶縁油は、元々DBDSが未添加の絶縁油であり、機器内に硫化銅が析出していない健全な変圧器であると言える(0-a)。副生成物が検出された場合には、DBDSが枯渇した絶縁油であると判別される。この場合、機器内に硫化銅が生成していることが分かる。絶縁紙上に硫化銅が析出することで絶縁不良が発生するため、紙への付着しやすさで危険性のレベルは変化する。絶縁紙上における硫化銅生成の促進因子は、DBPCと酸素であるため、これらの因子の有無によって危険性を判定する。また、雰囲気中の酸素は密閉型変圧器であれば少なく、開放型変圧器であれば多くなる。両因子が該当しないDBPC未添加の絶縁油を使用した密閉型変圧器では、銅線上に硫化銅析出しているものの、絶縁紙上にはほとんど硫化銅が生成しないと考えられる(1-a)。両影響因子のどちらか一方でも該当すれば、1-aよりも、絶縁紙上での硫化銅析出が多くなる(2-a)。両影響因子のどちらも該当するならば、最も絶縁紙上での硫化銅析出の危険性が高くなる(3-a)。このように、3-a、2-a、1-aの順に硫化銅による機器の危険性が高くなる。これらの変圧器は既にDBDSが枯渇しているため、これ以上硫化銅は生成されない。しかしながら、1-aと2-aでは硫化銅による絶縁不良の危険性は低いものの、3-aでは危険性が高いため機器の更新を推奨す

る。

IEC62535 試験で非腐食性を示したにも関わらず DBDS が検出された絶縁油は、硫化銅抑制剤が添加された絶縁油を使用していると考えられる。この絶縁油において副生成物が検出されなかった場合は、機器内に硫化銅が析出していない健全な変圧器であると言える (0-b)。しかしながら、硫化銅抑制剤は劣化によって効果を失うため、絶縁油中の硫化銅抑制剤の濃度を管理する必要がある。4.4 に記述したように、硫化銅抑制剤の濃度が低下すると機器に抑制剤を追加添加すれば良い。副生成物が検出された場合は、機器内のいずれかには硫化銅が析出していると考えられる。これらの機器は、DBPC と雰囲気中の酸素によって、危険性の低い 1-b、危険性が 1-b よりも高い 2-b、危険性が最も高い 3-b に分類される。これらの機器においては、1-a から 3-a と同様の対策を取ると同時に、残存する DBDS とコイル銅の反応を防ぐため絶縁油中の硫化銅抑制剤の濃度管理が必要となる。

5.2 まとめ

本論文では学術的意義の観点から、絶縁紙へ硫化銅析出を促進する影響因子が酸素と DBPC であることを明確にし、これらの因子を絶縁紙上での硫化銅析出メカニズムへ反映させた。さらに、酸素および DBPC の影響を反映した硫化銅副生成物を明確にし、既設器における硫化腐食の診断を可能とした。

また、工学的意義の観点から、構築した硫化銅診断技術を用いた変圧器のメンテナンスフローを作成した。このフローによって、機器の運用方法を簡略化できた。

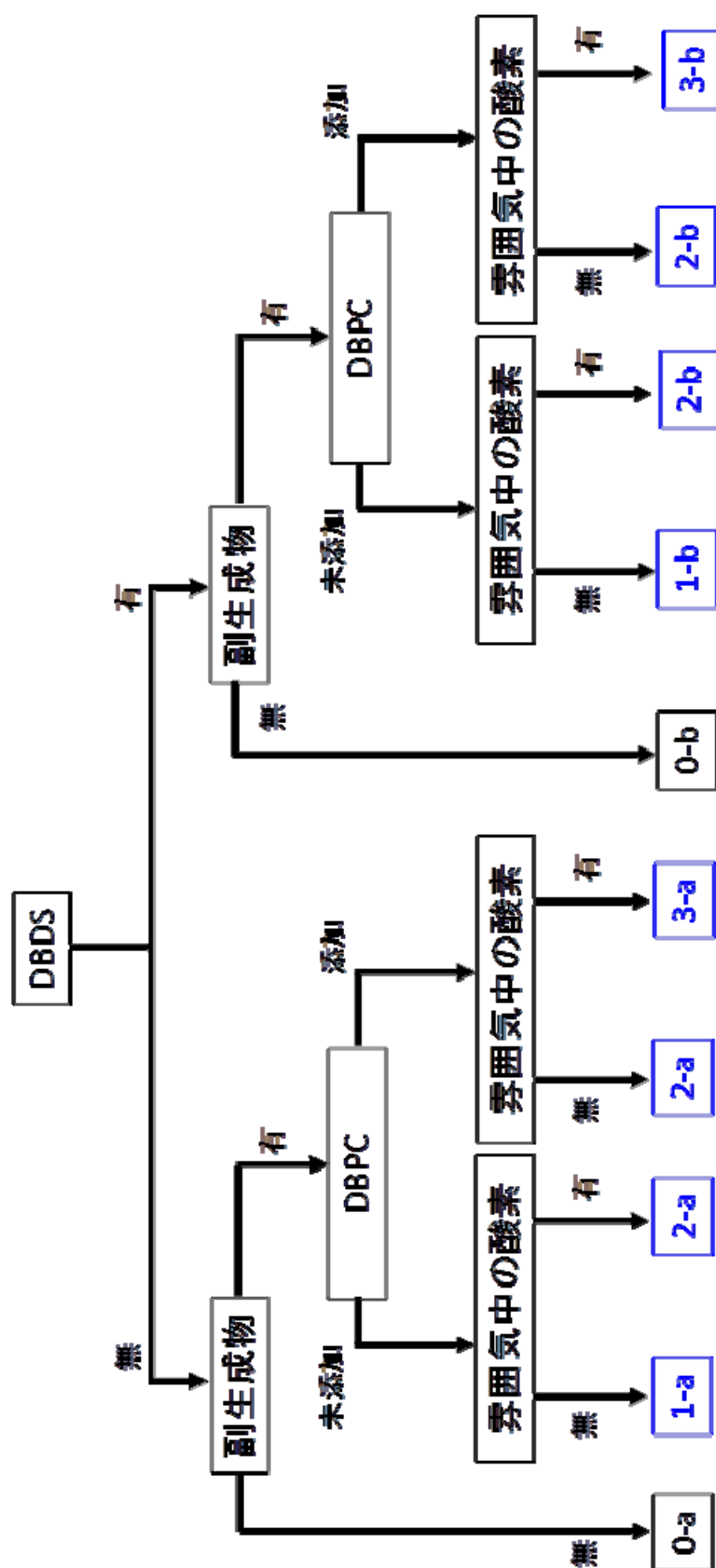


図4-15 IEC62535試験で非腐食性を示した絶縁油における変圧器のメンテナンスフロー—

参考文献

- [1] 土江基夫、「絶縁油の成長期」、電材ジャーナル 613 号 30、2012 年.
- [2] 土江基夫、「絶縁油 その 1」、電材ジャーナル 612 号 44、2012 年.
- [3] 社団法人 電気協同研究会、「油入変圧器の保守管理」、
電気協同研究 第 54 巻 第 5 号 (その 1)、平成 11 年 2 月.
- [4] A. H. Rocha, “Faults in a 500 kV shunt reactor by corrosive sulfur in insulating oil”, 68th International Conference of Doble Clients, Sec. 5-4, Boston, USA, 2001.
- [5] T. V Oommen, C. C. Claiborne, R. S. Girgis, W. Ball, “Sulfur Corrosion Tests and Corrosion Effects in Transformers”, TechCon 2003.
- [6] F. Scatiggio, C. Marchiori and P. Botelho, “Understanding and management of Sulphur corrosion from insulating oil”, 74th Annual International Doble Client Conference, 2007.
- [7] 公益社団 石油学会 絶縁油分科会 硫化腐食に関する検討専門委員会,
「近年の硫化腐食問題に関する調査」, 絶縁油分科会技術資料 No.12038.
- [8] Maina R., Scatiggio F., Kapila S., Tumiatti V., Tumiatti M. and Pompili M, “Dibenzyl disulfide (DBDS) as corrosive sulfur contaminant in used and unused mineral insulating oils”, CIGRE SC2 website, 2006,
http://www.cigre2.org/Site/Publications/download/DBDS_paper_ColorVersionI D44VER52.pdf.
- [9] C. Bengtsson, M. Dahlund, J. Hajek, L.F. Pettersson, K. Gustafsson, R. Leandersson and A. Hjortsberg, “Oil Corrosion And Conducting Cu₂S Deposition In Power Transformer Windings”, paper A2-111, CIGRÉ Main Session, 2006, Paris
- [10] M. Levin, “Interaction between Insulating Paper and Transformer Oil: Bacterial Content and Transport of Sulfur and Nitrogen Compounds”, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol 24, issue 4, pp 41-46, July-August

2008.

- [11] Scatiggio, F. ; Tumiatti, V. ; Maina, R. ; Tumiatti, M. ; Pompili, M. Bartnikas, R, “Corrosive Sulfur in Insulating Oils: Its Detection and Correlated Power Apparatus Failures” , IEEE Transactions on Power Delivery, Volume 23, Issue 1, Jan. 2008 Page(s):508-509.
- [12] T.Amimoto, N.Hosokawa, E.Nagao, J.Tanimura and S.Toyama., “Concentration dependence of corrosive sulfur on copper-sulfide deposition on insulating paper used for power transformer insulation” , IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 16, No.5, pp. 1489-1495, 2009.
- [13] K. Mizuno, S. Toyama, H. Kawai, J. Tanimura, Y. Fujita, F. Kato, T. Amimoto, N. Hosokawa and E. Nagao, “Identification of compounds leading to copper sulfide formation on insulating paper in transformers and the degradation of suppressing effect of 1,2,3-benzotriazole and irgamet39 in insulating oil” , Proceedings of 76th Annual International Doble Client Conference, 2009.
- [14] P. M. Mitchinson, P. L. Lewin and P. Jarman, “A Mechanism for the Formation of Copper Sulphide in Oil Filled Electrical Equipment” , ISEI (International Symposium on Electrical Insulation) ,2010.
- [15] Lars Arvidsson, “Conditions for DBDS Induced Corrosive Sulfur Formation.” , ISEI (International Symposium on Electrical Insulation) ,2010.
- [16] S.Toyama, J.Tanimura, N.Yamada, E.Nagao and T.Amimoto, “Highly sensitive detection method of dibenzyl disulfide and the elucidation of the mechanism of copper sulfide generation in insulating oil” , IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 16, No.2, pp. 509-515, 2009.
- [17] S. Toyama, J. Tanimura, N. Yamada, E. Nagao and T. Amimoto, “High sensitive detection method of dibenzyl disulfide and the elucidation of the mechanism of copper sulfide generation in insulating oil” , Proceedings of 75th Annual International Doble Client Conference, 2008.

- [18] 外山悟、谷村純二、山田直志、永尾栄一、網本剛、「絶縁油中 DBDS の分析技術」、
第 28 回 絶縁油分科会研究発表会
- [19] M. Dahlund, L. Pettersson, H. Önnérud, K. Gustafsson, R. Leandersson and
S. Karlsson, “Removing corrosive sulphur from transformer oil by using
conventional on-line oil reclaiming technique” , CIGRE Joint A2/D1
Colloquium, Brügge, 2007
- [20] L. Lewand, S. Reed, “Destruction of dibenzyl disulfide in transformer oil” ,
75th Annual International Doble Client Conference, 2008.
- [21] M. Dahlund, P. Lorin and P. Werle, “Effects of on-line reclaiming on the
corrosive sulphur content of transformer oil” , CIGRE SC A2, A3 & B3 Joint
Colloquium, Cape Town 2009.
- [22] Tsuyoshi Amimoto, Eiichi Nagao, Junji Tanimura, Satoru Toyama and Naoshi
Yamada, “LONG-TERM EFFECTIVENESS OF TRIAZOLE-BASE INHIBITORS FOR CORROSIVE
SULFUR IN TRANSFORMER OIL” , Proceedings of 75th Annual International Doble
Client Conference, 2008 Boston.
- [23] T. Amimoto, E. Nagao, J. Tanimura, S. Toyama and N. Yamada, “Long-term
effectiveness of triazolebase inhibitors for corrosive sulphur in
transformer oil, Proceedings of 75th Annual International Doble Client
Conference, 2008 Boston.
- [24] T. Amimoto, E. Nagao, J. Tanimura, S. Toyama and N. Yamada, “Duration and
mechanism for suppressive effect of triazole-based passivators on copper
sulfide deposition on insulating paper” , IEEE Transactions on Dielectrics
and Electrical Insulation, Vol. 16, No.1, pp. 257-264, 2009.
- [25] F. Scatiggio, R Maina, V. Tumiatti, M. Pompili and R. Bartnikas, “Long Term
Stability of Insulating Mineral Oils Following their Corrosive Sulfur
Removal” , ISEI (International Symposium on Electrical Insulation) ,2010.
- [26] A. Vita, P.R.T. Patrocínio, E.G. Peres and J. Baldauf, “The effect of
passivator additive used in transformers and reactors mineral oil to

- neutralize the sulphur corrosion, and its influence on low thermal defects. FURNAS experience using passivator with mineral oil in the presence of hot spot in metallic part” , PS 2-9, CIGRE Joint A2/D1 Colloquium, Brügge, 2007.
- [27] H. Kawai, Y. Fujita, J. Tanimura, S. Toyama, N. Yamada, E. Nagao and T. Amimoto, “Development of Quantitative Evaluation of Copper Sulfide Deposition on Insulating Paper” , Proceedings of 2008 Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena, p.313, 2008, Quebec, Canada
- [28] H. Kawai, Y. Fujita, J. Tanimura, S. Toyama, N. Yamada, E. Nagao, N. Hosokawa and T. Amimoto, “Role of dissolved copper and oxygen on copper sulfide generation in insulating oil” , IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 16, No.5, pp. 1430-1435, 2009
- [29] T. Amimoto, E. Nagao, J. Tanimura, S. Toyama, Y. Fujita, H. Kawai and N. Yamada, “Identification of affecting factors of copper sulfide deposition on insulating paper in oil” , IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.16, No.1, pp.265-272, 2009.
- [30] Shuangzan Ren, Lisheng Zhong, Qinxue Yu, Xiaolong Cao, Masahiro Hanai and Shin Yamada, “The influence of corrosive sulfur on the oil-cellulose paper insulation used in HV transformers” Proceedings of the 2010 International Conference on Condition Monitoring and Diagnosis.
- [31] 技報堂 神谷佳男著、「有機酸化反応 -自動酸化の理論と応用-」、
- [32] F. Kato, T. Amimoto, R. Nishiura, K. Mizuno, S. Toyama, “Suppressive Effect and its Duration of triazole-based passivators on Copper Sulfide Deposition on Insulating Paper in Transformer” , IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Volume:20, Issue:5, Page(s):1915-1921.

- [33] V. Tumiatti, R. Maina, F. Scatiggio, M. Pompili and R. Bartnikas, “Corrosive sulphur in Mineral Oils: Its detection And Correlated Transformers Failures” , Procs. of IEEE Int. Symposium on Electrical Insulation, Vancouver, June 2006
- [34] CIGRE WG A2-32, “Copper sulphide in transformer insulation - Intermediate report” , Electra N° 230 - February 2007 - p. 12-17
- [35] F. Scatiggio, C. Marchiori and P. Botelho, “Understanding and management of sulphur corrosion from insulating oil” , 2007 Doble Engineering Company -74th Annual International Doble Client Conference
- [36] CIGRE TF 15.01.16, “ Mineral Transformer Oil Characterisation by Fingerprinting” , Electra No. 215 -August 2004
- [37] J.Luki , et al, “Refining of Corrosive Insulating Oils By Selective Liquid-Liquid Extraction Process” , A2-216, CIGRE Session, Paris 2008
- [38] T. Amimoto, F. Kato, J. Tanimura, S. Toyama, N.Hosokawa and E. Nagao, “Verification of non-corrosive sulfur in transformer oils used in japan” , Proceedings of 76th Annual International Doble Client Conference, 2009 Boston
- [39] F. Scatiggio, R Maina, V. Tumiatti, M. Pompili and R. Bartnikas, “Long Term Stability of Insulating Mineral Oils Following their Corrosive Sulfur Removal” , ISEI (International Symposium on Electrical Insulation) 2010
- [40] Jayme Leite Nunes jr, BR, Ivanka Atanasova-Hoehlein, DE et al, “Copper Sulphide in Transformer Insulation” , CIGRE TF A2-31
- [41] Akshatha, A. ;Anjana, K. ;Ravindra, D;Vishwanath, G;Sundara Rajan, J. , “Study of copper corrosion in transformers due to sulphur in oil using chemical methods” ,Electrical Insulation and Dielectric Phenomena(CEIDP), 2012 Annual Report Conference, 2012, pp395–pp398
- [42] Akshatha, A and Sundara Rajan, J, “EFFECT OF DBDS ON PERFORMANCE OF PAPER OIL INSULATION OF TRANSFORMERS” , 18th International Symposium on High Voltage

Engineering, CD-ROM, OD6-05

- [43] Kamishima, S. ; Ito, T. ; Morishima, Y. , “Change in corrosivity of insulating oil caused by oxidative deterioration of the oil” , IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 19, No.2, pp. 505-509, 2012
- [44] H. Yamada, M. Tanaka, “Solvent effects on extraction with capric acid” , J. Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol.28, pp.1501-1504, 1976.

謝辞

本研究を行うにあたり、適切なご指導と多数の有益な助言を与えてくださり、また学会の参加などによる勉強の機会を多数与えてくださった匹田政幸 教授に深く感謝いたします。また、土江基夫 博士には研究への助言のみならず九州工業大学へ入学するきっかけを与えて頂き深くお礼を申し上げます。

本論文の副査となって頂き、数多くの有益な助言とご指導を頂いた、九州工業大学の三谷康範 教授、小森望充 教授、大塚信也 准教授、豊田和弘 准教授に心より感謝いたします。

本研究の共同で進めて頂いた三菱電機株式会社 系統変電システム製作所の谷ノ内健太郎 氏、細川登 氏、西浦竜一 氏、網本剛 氏、加藤福太郎 氏、電力・産業システム事業本部 原子力品質保証部の永尾栄一 博士には、本研究の目的を与えて頂くと共に数々の有益な助言も頂き深く感謝いたします。

また、三菱電機株式会社 先端技術総合研究所 環境分析評価技術部の谷村純二 部長、中川康幸 グループリーダー、外山悟 氏、瓦井久勝 氏、上原康 氏には、本研究を共同で進めて頂いたと共に会社員として博士後期課程での学位取得を両立させるため、仕事面や生活面で様々なサポートをして頂き心より感謝いたします。

最後にこれまで私を支えてくれ、私が博士になることを心から楽しみにしていた家族に深く感謝いたします。